This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Chem 924.09

Harvard College Library

FROM THE BEQUEST OF

GEORGE HAYWARD, M.D.,

OF BOSTON,

(Class of 1809).

SCIENCE CENTER LIBRARY

MINERALANALYSE.

ZWEITER BAND.

LEHRBUCH

DER

QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN

MINERALANALYSE

VON

DR. L. L. DE KONINCK,

INGÉNIEUR HONORAIRE DES MINES, PROFESSEUR ORDINAIRE A L'UNIVERSITÉ DE LIÉGE.

DEUTSCHE AUSGABE

UNTER MITWIRKUNG VON PROFESSOR DE KONINCK BEARBEITET

VON

DR. C. MEINEKE,

PROFESSOR, VORSTAND DES INSTITUTES FÜR CHEMIE
UND HYGIENE VON PROFESSOR DR. C. MEINEKE UND GENOSSEN ZU WIESBADEN.

ZWEITER BAND.

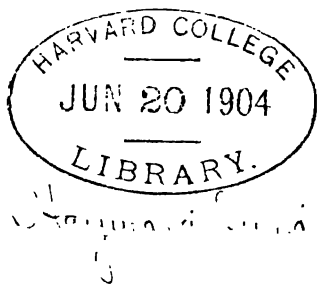
MIT 89 FIGUREN IM TEXT.

NACH DEM TODE DES BEARBEITERS DER DEUTSCHEN AUSGABE HERAUSGEGEBEN VON

DR. A. WESTPHAL.

BERLIN,
VERLAG VON RUDOLF MÜCKENBERGER.
1904.

92.8.99



Alle Rechte, namentlich das der Uebersetzung in fremde Sprachen, bleiben vorbehalten.

Vorwort

des Herausgebers zum zweiten Bande.

Dem nunmehr erscheinenden zweiten Bande möchte der Unterzeichnete einige Worte zur Erläuterung voranschicken.

Die ersten Bogen des Bandes waren bereits gedruckt, als der schon seit längerer Zeit leidende Bearbeiter der deutschen Ausgabe, Herr Professor Meineke, schwer erkrankte, wodurch die eigene Revision seiner ersten Niederschrift zwecks Umgestaltung in das endgültige Manuscript auf lange Zeit ins Stocken gerieth bezw. zum Stillstand kam.

Nach dem Tode des Herrn Professor Meineke wurde ich — damals noch Assistent von Herrn Geheimrath Landolt in Berlin — von Herrn Professor De Koninck und der Verlagshandlung mit der weiteren Herausgabe des Werkes betraut, wofür ich meinen Dank auszusprechen hier nicht unterlassen möchte.

Der Umstand, dass wohl meistens ein grosser Schritt nöthig ist von einer so umfangreichen ersten Niederschrift bis zum druckfertigen Manuscript, und ferner die Thatsache, dass unvorhergesehene störende Ereignisse eintraten, liessen die endgültige Drucklegung leider nur sehr langsam fortschreiten. Zwischen dem Erscheinen des ersten und des zweiten Bandes liegt daher ein Zeitraum von fast 4 Jahren. Aus dieser Verzögerung ist dem zweiten Bande jedoch naturgemäss auch ein Vortheil erwachsen, und darauf möchte hier hingewiesen werden dürfen: soweit es für das Werk nützlich erschien, haben die Resultate der analytisch-chemischen Arbeiten der letzten Jahre Aufnahme finden können und gefunden.

Griesheim am Main, im Herbst 1903.

A. Westphal.

Inhaltsverzeichniss

zum zweiten Bande.

(Die Ziffern zeigen die Seitenzahlen an.)

Seite

Berichtigungen und Zusätze XIX
Atomgewichtstabelle 1903 XXIII

Zweiter Theil.

Die eigentliche Analyse (Fortsetzung).

Capitel X. Die Gruppe des Cadmiums und des Silbers 1

Cadmium 1
Eigenschaften des Cadmiums 1. Eigenschaften der Cadmiumsalze 1.

Bestimmung des Cadmiums 4
A. Durch Wägung 4. B. Durch Titrimetrie 9. C. Durch Colorimetrie 9.

Kupfer 10
Eigenschaften des Kupfers 10. Eigenschaften der Cuproverbindungen 10. Eigenschaften der Cuprisalze 12.

Bestimmung des Kupfers 16
A. Durch Wägung 16. B. Durch Titrimetrie 30. C. Durch Colorimetrie 39.

Wismuth 40
Eigenschaften des Wismuths 40. Eigenschaften der Bismuthisalze 41.

Bestimmung des Wismuths 43
A. Durch Wägung 43. B. Durch Titrimetrie 48. C. Durch Colorimetrie 49. D. Durch Gasometrie 49.

Blei 50
Eigenschaften des Bleis 50. Eigenschaften der Bleisalze 50. Eigenschaften der Bleioxyde 54.

Bestimmung des Bleis 55
A. Durch Wägung 55. B. Durch Titrimetrie 60. C. Durch Colorimetrie 64. D. Durch Gasometrie 65. Die Bestimmung des Bleis für technische, vorzugsweise hüttenmännische Zwecke 65. Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in den Oxyden des Bleis 69.

Quecksilber 70
Eigenschaften des Quecksilbers 70. Eigenschaften der Mercurisalze 71. Eigenschaften der Mercurosalze 76.

Seite

Bestimmung des Quecksilbers 79
A. Durch Wägung 79. B. Durch Titrimetrie 84. 1. Verfahren, welche auf die Mercurosalze anwendbar sind 85. 2. Verfahren, welche auf die Mercurisalze anwendbar sind 86. C. Durch Colorimetrie 87.

Silber 87
Eigenschaften des Silbers 87. Eigenschaften der Silbersalze 88.

Bestimmung des Silbers 90
A. Durch Wägung 90. B. Durch Titrimetrie 98.

Aufsuchung der Metalle der Cadmiumgruppe in Gemischen 107
Bereitung von Schwefelwasserstoff 111.

Aufsuchung der Metalle der Gruppe des Silbers in Gemischen 114

Scheidungsverfahren 115
A. Allgemeine Verfahren. 1. Die Metalle der Gruppen des Cadmiums und des Silbers und diejenigen der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums 115. 2. Die Metalle der Gruppen des Cadmiums und des Silbers und diejenigen der Gruppen des Baryums und des Kaliums 116. 3. Die Metalle der Silbergruppe und diejenigen der Gruppen des Cadmiums, des Eisens, des Baryums und des Kaliums 117. B. Specielle Verfahren 117. Cadmium und Zink 117. Cadmium und Mangan 118. Cadmium und Eisen 118. Cadmium und Aluminium 119. Cadmium und Chrom 119. Cadmium und Alkalien 119. Kupfer 119. Kupfer und Cadmium 119. Kupfer und die Metalle der Gruppen des Eisens, Baryums und Kaliums 121. Kupfer und Nickel (oder Cobalt) 123. Kupfer und Zink 123. Kupfer und Mangan 124. Kupfer und Eisen 124. Kupfer und Aluminium 125. Kupfer und Chrom 125. Kupfer und Baryum oder Strontium 125. Wismuth und Kupfer 125. Wismuth und Cadmium 127. Wismuth und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums 128. Wismuth und Zink 128. Wismuth und Nickel 128. Wismuth und Cobalt 128. Wismuth und Mangan 129. Wismuth und Aluminium 129. Wismuth und die Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums, ausgenommen Magnesium 129. Wismuth und die Alkalien 129. Metallisches Blei und Bleioxyd 129. Bleioxyd und Bleisuperoxyd 129. Blei und Wismuth 130. Blei und Kupfer 131. Blei und Cadmium 131. Blei und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums, ausgenommen Mangan 132. Blei und die Metalle der Gruppen des Eisens und des Kaliums 132. Blei und Mangan 132. Blei und Baryum 132. Blei und die Alkalien 133. Mercurisalze und Mercurosalze 133. Quecksilber und Silber, Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium 133. Quecksilber (Mercurosalz) und Blei, Cadmium oder Kupfer 134. Quecksilber (Mercurisalz) und Blei, Cadmium oder Kupfer 134. Quecksilber und Blei 134. Quecksilber und Wismuth 135. Quecksilber und Kupfer 136. Quecksilber und Cadmium 136. Quecksilber und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Cadmiums und des Arsens 137. Quecksilber und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums 137. Quecksilber und Mangan 137. Quecksilber und Aluminium 137. Silber 138. Silber und Quecksilber 138. Silber und Blei 138. Silber und Wismuth 139. Silber und Kupfer 140. Silber und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums 140.

Seite

Capitel XI. Gruppe des Arsens 141

Zinn 141

Eigenschaften des Zinns 141. Eigenschaften der Stannosalze 142. Eigenschaften der Stannisalze 146.

Bestimmung des Zinns 149

1. Verfahren, welche direct auf das Metall und seine Legirungen anwendbar sind. A. Durch Wägung 149. B. Durch Titrimetrie 149. C. Durch Colorimetrie 150. 2. Verfahren, welche direct auf Stannosalze anwendbar sind. A. Durch Wägung 150. B. Durch Titrimetrie 152. 3. Verfahren, welche auf Stanniverbindungen anwendbar sind. Durch Wägung 153. Umformungsverfahren 155.

Antimon 155

Eigenschaften des Antimons 155. Eigenschaften der Antimoniosalze 156. Eigenschaften der Antimoniisalze 160.

Bestimmung des Antimons 161

A. Durch Wägung 162. B. Durch Titrimetrie. 1. Verfahren, welche auf Antimoniiverbindungen anwendbar sind 165. 2. Verfahren, welche auf Antimonioverbindungen anwendbar sind 166. C. Durch Colorimetrie 168. Umformungsverfahren 168.

Arsen 169

Eigenschaften des Arsens 169. Eigenschaften der Arsenoverbindungen 170. Eigenschaften der Arseniverbindungen 177.

Reactionen der Verbindungen des Antimons und des Arsens im Marsh'schen Apparate 181

Bestimmung des Arsens 186

1. Verfahren, welche direct auf Arsenoverbindungen anwendbar sind. A. Durch Wägung 186. B. Durch Titrimetrie 187. C. Durch Colorimetrie 188. 2. Verfahren, welche direct auf Arseniverbindungen anwendbar sind. A. Durch Wägung 188. B. Durch Titrimetrie 190. C. Durch Colorimetrie 191. Umformungsverfahren 191.

Gold 192

Eigenschaften des Goldes 192. Eigenschaften der Goldsalze 194.

Bestimmung des Goldes 196

A. Durch Wägung 196. B. Durch Titrimetrie 199.

Platin 199

Eigenschaften des Platins 199. Eigenschaften der Platinsalze 200.

Bestimmung des Platins 201

A. Durch Wägung 201. B. Durch Titrimetrie 202.

Aufsuchung der Metalle der Arsengruppe in Gemischen . . 203

1. Aufsuchung von Zinn, Antimon und Arsen 203. 2. Aufsuchung des Goldes und des Platins 207.

Scheidungsverfahren 209

A. Allgemeine Verfahren. 1. Alle Metalle der Gruppe des Arsens von denjenigen der Gruppen des Eisens, Baryums und Kaliums 209. 2. Die Metalle der Gruppe des Arsens (Gold und Platin ausgeschlossen) von denjenigen der Gruppen des Eisens, Cadmiums und Silbers 210. 3. Die Metalle der Gruppe des Arsens (Gold und Platin ausgeschlossen) von den Metallen der Gruppen des Baryums und Kaliums 211. B. Specielle Verfahren. Zinn (Stannoverbindung) und Zinn (Stanniverbindung) 212. Zinn und die Metalle der Gruppen des Silbers und des Cadmiums in Legirungen 212.

Seite

Zinn und Silber 212. Zinn und Quecksilber 213. Zinn und Blei 213. Zinn und Kupfer 214. Zinn und Cadmium 215. Zinn und die Metalle der Gruppen des Eisens, Baryums und Kaliums 215. Zinn und Nickel oder Cobalt 215. Zinn und Zink 215. Zinn und Eisen 215. Antimon (Antimonioverbindungen) und Antimon (Antimoniiverbindungen) 216. Antimon und Zinn 216. Antimon und die Metalle der Gruppen des Silbers, des Cadmiums und des Eisens (ausgenommen Eisen, Mangan und Wismuth) 219. Antimon und Silber 219. Antimon und Quecksilber 219. Antimon und Blei 220. Antimon und Kupfer 221. Antimon und die Metalle der Gruppen des Eisens, Baryums und Kaliums 222. Antimon und Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan 222. Antimon und Nickel oder Cobalt 222. Arsen (Arsenit) und Arsen (Arsenat) 222. Arsen und Antimon 223. Arsen und Zinn 226. Arsen und die Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums, Eisens, Baryums und Kaliums 227. Arsen und die Metalle der Gruppen des Cadmiums und Eisens (Chrom ausgeschlossen) sowie die Metalle der alkalischen Erden 228. Arsen und Silber 228. Arsen und Quecksilber 229. Arsen und Blei 229. Arsen und Wismuth 230. Arsen und Kupfer 230. Arsen und Cadmium 231. Arsen und die Metalle der Gruppe des Eisens 232. Arsen und die Metalle der Gruppe des Eisens (Chrom und Aluminium ausgenommen) 232. Arsen und Nickel oder Cobalt 232. Arsen und Zink 233. Arsen und Mangan 233. Arsen und Eisen 233. Arsen und die Metalle der Gruppe des Baryums 233. Arsen und die Alkalien 233. Gold und alle Metalle ausser Silber 233. Gold und Zinn, Antimon oder Arsen 234. Gold und die Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Eisens 234. Gold und Silber 234. Gold und Quecksilber 235. Gold und Blei, Wismuth, Kupfer 235. Gold und die Metalle der Gruppen des Baryums und Kaliums 235. Platin und Gold 235. Platin und Zinn, Antimon, Arsen 236. Platin und die Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Eisens 236. Platin und die Metalle der Gruppen des Baryums und Kaliums 236.

Capitel XII. Aufsuchung aller Metalle 237

Allgemeine Bemerkungen 237

Aufsuchung aller Metalle in einer neutralen oder sauren Lösung, welche frei von Phosphaten ist 239

Erste, sog. classische Methode 239. Zweite Methode 244. Dritte Methode 248. Vierte Methode 249. Fünfte Methode 250.

Aufsuchung von Gold und Platin 250

Aufsuchung sämmtlicher Metalle in einer sauren oder neutralen Lösung, welche Phosphate enthalten kann . 251

Erste Methode 252. Zweite Methode 254. Dritte Methode 254.

Die Metalloide.

Capitel XIII. Sauerstoff und einwerthige Metalloide 256

Sauerstoff 256

Eigenschaften des Sauerstoffes 256

Bestimmung des freien Sauerstoffes 257

Durch Gasometrie 257.

Scheidungsverfahren. Sauerstoff und Ammoniak 260.

Seite

Eigenschaften der Oxyde 260
Bestimmung des Sauerstoffes in den Oxyden 261

Wasserstoff 263
Eigenschaften des Wasserstoffes 263
Bestimmung des Wasserstoffes 264
1. Freier Wasserstoff in Gasgemischen 264. A. Durch Wägung 264. B. Durch Gasometrie 264. 2. Gebundener Wasserstoff 265.
Scheidungsverfahren. Wasserstoff und Sauerstoff 265. Wasserstoff und Ammoniak 265.
Eigenschaften des Wassers 266
Eigenschaften der Hydrate 266
Bestimmung des Wassers 267
1. Bestimmung des Wassers in festen oder flüssigen Substanzen 268. 2. Bestimmung des Wassers in Gasen. A. Durch Wägung 274. B. Durch Gasometrie 274.
Scheidungsverfahren 276. Wasser und Wasserstoff 276. Wasser und Sauerstoff 276. Wasser und Ammoniak 276.
Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes 277
Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes 278
A. Durch Wägung 278. B. Durch Titrimetrie 279. C. Durch Gasometrie 279. D. Durch Colorimetrie 280.

Gruppe des Chlors (Chlor, Brom, Jod) 280
Eigenschaften des Chlors 280
Eigenschaften des Broms 282
Eigenschaften des Jods 283
Bestimmung des freien Chlors 285
A. Durch Wägung 285. B. Durch Titrimetrie 285.
Bestimmung des freien Broms 286
A. Durch Wägung 286. B. Durch Titrimetrie 286.
Bestimmung des freien Jods 286
A. Durch Wägung 286. B. Durch Titrimetrie 286. Jodometrie 287. Jodometrische Indicatoren 288. Die jodometrischen Reagentien und ihre Anwendung 291. C. Durch Gasometrie 302. D. Durch Colorimetrie 302.
Scheidungsverfahren. Chlor und Sauerstoff 303. Chlor und Metallsalze 303. Brom und Chlor in freiem Zustande oder mit einander verbunden 303. Freies Brom und Metallsalze 304. Jod, Brom und Chlor in freiem Zustande oder mit einander verbunden 304. Bemerkung 304.
Eigenschaften der Chloride 304
Eigenschaften der Bromide 307
Eigenschaften der Jodide 309
Auffindung der Chloride, Bromide und Jodide in einem Gemische 312
A. Es liegen in Wasser leicht lösliche Salze vor 312. Auffindung der Jodide und der Bromide 312. Auffindung der Chloride 314. B. Es liegen in Wasser unlösliche oder wenig lösliche Salze vor 315.
Bestimmung der Chloride 315
A. Durch Wägung 315. B. Durch Titrimetrie 316.
Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) 319
1. Chlorwasserstoff in Lösung. A. Durch Wägung 319. B. Durch Titrimetrie 320. C. Durch Densimetrie 321. 2. Gas-

Seite

förmiger Chlorwasserstoff. A. Durch Wägung 321. B. Durch Titrimetrie 322. C. Durch Gasometrie 322.

Bestimmung der Bromide 322

A. Durch Wägung 322. B. Durch Titrimetrie 323. C. Durch Colorimetrie 323.

Bestimmung der Jodide 323

A. Durch Wägung 323. B. Durch Titrimetrie 325. C. Durch Colorimetrie 327.

Scheidungsverfahren. Chlor der Chloride und freies Chlor 327. Chlor der Chloride und Metalle 328. Brom der Bromide und freies Brom 329. Bromid und Chlorid 329. Brom der Bromide und Metalle 333. Jod der Jodide und freies Jod 333. Jodid und Bromid 333. Jodid und Chlorid 335. Jodid, Bromid und Chlorid 336. Jod der Jodide und Metalle 337.

Eigenschaften der Hypochlorite 338

Eigenschaften der Hypobromite 340

Eigenschaften der Hypojodite 341

Bestimmung der Hypochlorite 342

A. Durch Wägung 342. B. Durch Titrimetrie 342. C. Durch Gasometrie 343.

Bestimmung der Hypobromite 345

Scheidungsverfahren. Hypochlorit und Chlorid 345. Unterchlorige Säure und Metalle 345. Hypobromit und Hypochlorit 345.

Eigenschaften der Chlorate 346

Eigenschaften der Bromate 348

Eigenschaften der Jodate 349

Aufsuchung der Chloride, Hypochlorite und Chlorate in einem Gemische 350

Bestimmung der Chlorate 351

A. Durch Wägung 351. B. Durch Titrimetrie 352.

Bestimmung der Bromate 352

A. Durch Wägung 352. B. Durch Titrimetrie 353.

Bestimmung der Jodate 353

A. Durch Wägung 353. B. Durch Titrimetrie 353. C. Durch Colorimetrie 353.

Scheidungsverfahren. Chlorat und Hypochlorit 354. Chlorat und Chlorid 354. Chlorat, Hypochlorit, Chlorid und freies Chlor 355. Chlorsäure und Metalle 356. Jodat und Jodid 356.

Cyan 356

Eigenschaften der normalen Cyanide 357

Eigenschaften der Ferrocyanide der Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums 360

Eigenschaften der Ferricyanide der Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums 362

Eigenschaften der Cyanate 363

Eigenschaften der Sulfocyanide 366

Bestimmung der Cyanide 367

1. Cyanide der Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und des Wasserstoffs (Blausäure). A. Durch Wägung 367. B. Durch Titrimetrie 368. 2. Mercuricyanid. Durch Wägung 369. 3. Andere normale Cyanide. Durch Wägung 370. 4. Ferrocyanide und Ferricyanide. A. Durch

Seite

Wägung 371. B. Durch Titrimetrie 372. C. Durch Gasometrie 374.

Bestimmung der Cyanate 374

A. Durch Wägung 374. B. Durch Titrimetrie 375. C. Durch Gasometrie 376.

Bestimmung der Sulfocyanide 377

A. Durch Wägung 377. B. Durch Titrimetrie 377. C. Durch Colorimetrie 378.

Scheidungsverfahren. Cyanid und Chlorid, Bromid, Jodid 378. Cyan der normalen Cyanide und Metalle 379. Ferrocyanid und Ferricyanid 379. Ferrocyanid oder Ferricyanid und Chlorid, Bromid oder Jodid 370. Ferrocyan oder Ferricyan und Metalle 380. Cyanat und Cyanid 380. Cyanat und Chlorid 381. Cyansäure und Metalle 382. Sulfocyanid und Cyanid 382. Sulfocyanid und Chlorid, Bromid oder Jodid 382. Sulfocyanwasserstoff und Metalle 383.

Fluor 383

Eigenschaften der Fluoride 383

Bestimmung der Fluoride 386

A. Durch Wägung 386. B. Durch Titrimetrie 390. C. Durch Gasometrie 390.

Bestimmung der Flusssäure 391

A. Durch Wägung 391. B. Durch Titrimetrie 391. C. Durch Densimetrie 391.

Scheidungsverfahren. Fluoride und Chloride, Bromide oder Jodide 391. Fluor und die Metalle 332.

Capitel XIV. Zweiwerthiges Metalloid 393

Schwefel 393

Eigenschaften des Schwefels 393

Bestimmung des Schwefels 395

A. Durch Wägung 395. B. Durch Titrimetrie 400.

Scheidungsverfahren 401.

Eigenschaften des Schwefelwasserstoffes 401

Eigenschaften der Sulfide 402

A. Normale, in Wasser lösliche Sulfide 402. B. Hydrosulfide (Sulfhydrate) oder saure Sulfide 404. C. In Wasser lösliche Polysulfide 404. D. In Wasser unlösliche Sulfide 405.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffes 407

1. Schwefelwasserstoff in Lösung. A. Durch Wägung 407. B. Durch Titrimetrie 408. C. Durch Colorimetrie 410. 2. Gasförmiger Schwefelwasserstoff. A. Durch Wägung 410. B. Durch Titrimetrie 413. C. Durch Gasometrie 415. D. Durch Colorimetrie 415.

Bestimmung der Sulfide 415

1. In Wasser lösliche normale Sulfide und Hydrosulfide. A. Durch Wägung 415. B. Durch Titrimetrie 418. C. Durch Colorimetrie 419. 2. In Wasser lösliche Polysulfide 420. 3. In Wasser unlösliche Sulfide. A. Durch Wägung 421. B. Durch Titrimetrie 426. C. Durch Colorimetrie 427.

Scheidungsverfahren. Schwefelwasserstoff in Lösung 427. Schwefelwasserstoff in Gasgemischen 428. Lösliches Sulfid und Chlorid 428. Sulfid und Hydrat in Lösung 429. Schwefel der löslichen Sulfide und Metalle 429. Unlösliches Sulfid und

Seite

Fluorid 429. Unlösliches Sulfid und Chlorat 430. Schwefel der unlöslichen Sulfide und Metalle 430.

Eigenschaften der Hyposulfite 431

Bestimmung der Hyposulfite 433

A. Durch Wägung 433. B. Durch Titrimetrie 434.

Scheidungsverfahren. Hyposulfit und lösliches Sulfid 434. Hyposulfit und Chlorid, Bromid oder Jodid 435. Unterschweflige Säure und Metalle 435.

Eigenschaften des Schwefeldioxyds bez. der schwefligen Säure . 436

Eigenschaften der Sulfite 438

Bestimmung der schwefligen Säure bez. des Schwefeldioxyds . 440

1. In Lösung. A. Durch Wägung 440. B. Durch Titrimetrie 441.

2. In gasförmigem Zustande. A. Durch Wägung 442. B. Durch Titrimetrie 442. C. Durch Gasometrie 443.

Bestimmung der Sulfite 444

A. Durch Wägung 444. B. Durch Titrimetrie 444.

Scheidungsverfahren 444. Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff 445. Schwefeldioxyd und Wasserdampf 445. Schwefeldioxyd und Sauerstoff 445. Sulfit und Hyposulfit 445. Sulfit und lösliches Sulfid 446. Sulfit und Chlorid, Bromid oder Jodid 446. Schweflige Säure und Metalle 447.

Eigenschaften der Sulfate 447

Aufsuchung von Sulfiden, Hyposulfiten, Sulfiten und Sulfaten der Alkalimetalle in einem Gemische 449

Bestimmung der Sulfate 449

A. Durch Wägung 449. B. Durch Titrimetrie 452. C. Durch Gasometrie 455.

Bestimmung der Schwefelsäure 456

A. Durch Wägung 456. B. Durch Titrimetrie 457. C. Durch Densimetrie 457.

Scheidungsverfahren. Schwefelsäure und Sulfat 458. Schwefelsäure und Schwefelsäure-Anhydrid 458. Sulfate und Sulfite 458. Schwefelsäure und Schwefligsäure-Anhydrid 459. Sulfate und Hyposulfite 459. Sulfat, Sulfit, Hyposulfit und Sulfid 460. Sulfat und unlösliches Sulfid 461. Sulfat und Fluorid 461. Sulfat und Sulfocyanid 461. Sulfat und Ferricyanid, Ferrocyanid oder Cyanid 462. Sulfat und Chlorid, Bromid oder Jodid 462. Schwefelsäure und Metalle 462.

Capitel XV. Dreiwerthige Metalloide 466

Stickstoff 466

Eigenschaften des Stickstoffes 466

Bestimmung des Stickstoffes 466

Durch Gasometrie 467.

Scheidungsverfahren. Stickstoff und Chlor, Sauerstoff, Wasserdampf, Ammoniak 467. Stickstoff und Wasserstoff 467.

Eigenschaften des Stickoxyduls 468

Bestimmung des Stickoxyduls 468

Eigenschaften des Stickoxyds 468

Bestimmung des Stickoxyds 470

A. Durch Wägung 470. B. Durch Titrimetrie 470. C. Durch Gasometrie 471.

Eigenschaften des Stickstoffdioxyds 471

Bestimmung des Stickstoffdioxyds 472

Seite

Eigenschaften der Nitrate 472
Bestimmung der Nitrate 477
A. Durch Wägung 478. B. Durch Titrimetrie 486. C. Durch Gasometrie 496. D. Durch Colorimetrie 507.
Bestimmung der Salpetersäure 507
A. Durch Wägung 508. B. Durch Titrimetrie 508. C. Durch Densimetrie 508.
Scheidungsverfahren. Nitrat und Sulfat 509. Nitrat und Sulfit 509. Nitrat und Hyposulfit 509. Nitrat und in Wasser unlösliches Sulfid 510. Nitrat und in Wasser lösliches Sulfid 510. Nitrat und Chlorat oder Perchlorat 510. Nitrat und Jodat 510. Nitrat und Hypochlorit 510. Nitrat und Jodid 510. Nitrat und Chlorid, Bromid 511. Nitrat und Wasser 511. Salpetersäure und Metalle 511.
Eigenschaften der Nitrite 511
Auffindung von Nitriten und Nitraten in einem Gemische beider 514
Bestimmung der Nitrite 515
A. Durch Wägung 516. B. Durch Titrimetrie 516. C. Durch Gasometrie 517. D. Durch Colorimetrie 517.
Scheidungsverfahren. Nitrit und Nitrat 518. Nitrit und Sulfat 518. Nitrit und Chlorid 519. Salpetrige Säure und Metalle 519.
Phosphor 519
Eigenschaften des Phosphors 519
A. Der weisse Phosphor 519. B. Der rothe Phosphor 521.
Bestimmung des Phosphors 521
Durch Wägung 521.
Scheidungsverfahren. Weisser Phosphor und rother Phosphor 522. Phosphor und andere Substanzen 522.
Eigenschaften der Phosphide 523
Bestimmung der Phosphide 523
Scheidungsverfahren 525.
Phosphorsäuren 525
Eigenschaften der Orthophosphate 526
Eigenschaften der Pyrophosphate 531
Bestimmung der Phosphate 531
A. Durch Wägung 532. B. Durch Titrimetrie 550. C. Durch Gasometrie 556. D. Durch Colorimetrie 556.
Scheidungsverfahren. Phosphat und Phosphid 556. Phosphat und Nitrat 557. Phosphat und Sulfat 557. Phosphat und Sulfit oder Hyposulfit 557. Phosphat und Sulfid 558. Phosphat und Fluorid 558. Phosphat und Chlorid, Bromid oder Jodid 558. Phosphorsäure und Metalle der Gruppen des Arsens, Silbers und Cadmiums 559. Phosphorsäure und Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Eisens 559. Phosphorsäure und Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums, Eisens, Baryums und Kaliums 559. Phosphorsäure und Metalle der Gruppe des Silbers 560. Phosphorsäure und Metalle der Gruppe des Baryums 560. Phosphorsäure und die Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums 560. Phosphorsäure und die Metalle der Gruppe des Kaliums 561. Phosphorsäure und Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium 562. Phosphorsäure und Zinn 565. Phosphorsäure und Antimon 566. Phosphorsäure und Arsen 566. Phosphorsäure und Blei 566.

Seite

Phosphorsäure und Kupfer 566. Phosphorsäure und Chrom 567. Phosphorsäure und Eisen 567. Phosphorsäure und Calcium 567.

Bor 567

Eigenschaften der Borate 567

Bestimmung der Borate 570

A. Durch Wägung 570. B. Durch Titrimetrie 573.

Scheidungsverfahren 579. Borat und Phosphat 579. Borat und Sulfat 580. Borat und Fluorid 580. Borat und Chlorid 580. Borsäure und Alkalimetalle 580. Borsäure und Magnesium 580. Borsäure und die Metalle der Baryumgruppe 581. Borsäure und Calcium 581. Borsäure und andere Metalle 581.

Capitel XVI. Vierwerthige Metalloide 582

Silicium 582

Eigenschaften der Silicide 582

Bestimmung der Silicide 582

Scheidungsverfahren 583.

Eigenschaften des Siliciumdioxyds oder Kieselsäure-Anhydrids . 584

Eigenschaften der Kieselsäuren und der in Wasser löslichen Silicate 585

Eigenschaften der in Wasser unlöslichen Silicate 586

Bestimmung des Kieselsäure-Anhydrids 587

Bestimmung der Silicate 588

A. Durch Wägung 588. B. Durch Colorimetrie 594.

Scheidungsverfahren. Künstliches Kieselsäure-Anhydrid oder Kieselsäure und Quarz 595. Silicate und Quarz 595. Silicat und Silicid 597. Silicat und Borat 598. Silicat und Phosphat 599. Silicat und Sulfat 600. Silicat und Sulfid 601. Silicat oder Quarz und Fluorid 601. Silicat und Chlorid 603. Silicat und Wasser 604. Kieselsäure und Metalle, welche nicht Alkalimetalle sind 604. Kieselsäure und Metalle, einschliesslich der Alkalimetalle 606. Kieselsäure und Chrom 608. Kieselsäure und Eisen 608.

Eigenschaften der Silicofluoride 610

Bestimmung der Silicofluoride 611

A. Durch Wägung 611. B. Durch Titrimetrie 611. C. Durch Densimetrie 611.

Scheidungsverfahren. Wasserstoffsilicofluorid und Kieselsäure 612. Wasserstoffsilicofluorid und Fluorwasserstoffsäure 612. Wasserstoffsilicofluorid und Chlorwasserstoff 612. Wasserstoffsilicofluorid und Metalle 612.

Kohlenstoff 612

Eigenschaften des Kohlenstoffes 612

Bestimmung des Kohlenstoffes 613

A. Durch Wägung 613. B. Durch Titrimetrie 618. C. Durch Gasometrie 618.

Scheidungsverfahren. Kohlenstoff und Sulfid 619. Kohlenstoff und Schwefel 619. Kohlenstoff und Chlorid oder Bromid 619. Kohlenstoff und andere Stoffe 620.

Eigenschaften der Metallcarbide 620

Bestimmung der Carbide 621

Bestimmung des Kohlenstoffes in Metallen und Legirungen, speciell der Eisensorten 622

1. Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffes in Eisensorten. A. Durch Wägung 622. B. Durch Gasometrie 625.

Seite

2. Bestimmung des Graphit-Kohlenstoffes in Eisensorten 625. 3. Bestimmung des Carbid-Kohlenstoffes in Eisensorten. Durch Colorimetrie 626.
Scheidungsverfahren. Carbid-Kohlenstoff und Graphit-Kohlenstoff 627. Carbid und Sulfid, Phosphid oder Silicid 627.

Eigenschaften des Kohlenoxyds 628

Bestimmung des Kohlenoxyds 629

A. Durch Wägung 629. B. Durch Titrimetrie 630. C. Durch Gasometrie 630. D. Durch Colorimetrie 631.
Scheidungsverfahren. Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff 631. Kohlenoxyd und Wasserstoff 631. Kohlenoxyd und Sauerstoff 632. Kohlenoxyd und Stickstoff 632. Kohlenoxyd und Ammoniak 632.

Eigenschaften des Kohlendioxyds (Kohlensäure - Anhydrid, Kohlensäure) 632

Eigenschaften der Carbonate 633

Bestimmung der Kohlensäure 634

1. In gasförmigem Zustande (Kohlendioxyd). A. Durch Wägung 634. B. Durch Titrimetrie 637. C. Durch Gasometrie 639. 2. Gelöste Kohlensäure 640. A. Durch Wägung 640. B. Durch Titrimetrie 640. C. Durch Gasometrie 640.

Bestimmung der Carbonate 641

A. Durch Wägung 641. B. Durch Titrimetrie 649. C. Durch Gasometrie 649.
Scheidungsverfahren. Kohlensäure und neutrale Gase oder Wasserdampf 653. Kohlensäure und Schwefeldioxyd 654. Kohlensäure und Schwefelwasserstoff 654. Kohlensäure und Chlor 654. Kohlensäure und Chlorwasserstoff 655. Carbonate 655. Carbonat und Kohlenstoff 656. Neutrales Carbonat und saures Carbonat 656. Carbonat und Sulfit oder Hyposulfit 657. Carbonat und Sulfid 658. Carbonat und Fluorid 659. Carbonat und Cyanid 659. Carbonat und Chlorid, Bromid oder Jodid 659. Carbonat und Gemische, welche unter dem Einflusse einer Säure Chlor oder Brom abgeben 660. Carbonat und Superoxyd 661. Carbonat und Wasser 661. Carbonat und Hydrat 662. Kohlensäure und Metalle 663.

Capitel XVII. Allgemeine qualitative Analyse . . 664

Vorversuche zur Aufsuchung der Metalle 664

Vorversuche mit einer flüssigen Substanz 666. Besondere Vorversuche für alkalische Flüssigkeiten 671. Vorversuche mit einer festen Substanz 672. Löslichkeitsprobe 673.

Aufsuchung der Metalle in einer alkalischen Flüssigkeit . . 677

Aufsuchung der Metalle in einer festen Substanz 678

Aufsuchung der Metalle in einer Legirung 680

Verfahren, um in Wasser und in den üblichen Säuren unlösliche Substanzen in Lösung überzuführen . . . 683

Aufschliessen durch Alkalicarbonate 683. Aufschliessen durch Oxyde des Calciums, des Baryums, des Bleis oder durch basisches Wismuthnitrat oder Borsäure 684. Aufschliessen durch Flusssäure 684. Oxydirende Schmelzung 685. Schwefelnde Schmelzung 685. Aufschliessen durch Kaliumbisulfat 686. Aufschliessen durch gasförmiges Chlor 686. Aufschliessen durch dampfförmiges Brom 687.

Aufsuchung der freien Metalloide, der Säuren, der Anhydride und der verschiedenen Arten von Salzen 688

Seite

Einleitung 688. Anwendung allgemeiner Reagentien 692. Verfahren beim Aufsuchen der Metalloide 706. Lösung oder in Wasser lösliche Substanz, gegen Lakmus neutral 707. Lösung oder in Wasser lösliche Substanz, gegen Lakmus sauer 709. Lösung oder in Wasser lösliche Substanz, gegen Lakmus alkalisch 711. Feste, in Wasser nicht oder sehr wenig lösliche Substanz 713. Besonderer Fall einer Legirung 716.

Allgemeine Aufsuchung der Metalloide ohne Rücksicht auf ihren Verbindungszustand 718

Berichtigungen und Zusätze zu Band II.

Seite 2, Zeile 19 von oben: Statt (1887) lies (1885).
„ **2, Z. 22 v. o.** Statt (1878) lies (1877).
„ **4, Z. 1 von unten:** Statt (1896) lies (1897).
„ **6, Z. 1 v. u.** Statt *chem. Analyse* lies *analyt. Chemie.*
„ **8, Z. 2 v. u.** Statt (1891) lies (1892).
„ **9, Z. 4 v. u.** Statt (1898) lies (1898, 99).
„ **10, Z. 1 v. u.** Statt (1880) lies (1879).
„ **14.** An die Fussnote anzufügen: Nach G. Rauter *(Z. angew. Ch.* **1895,** 315) ist der Niederschlag Cupriferrocyanid.
„ **18, Z. 8 v. u.** Statt **1** (1864) lies **1864,** Heft 1.
„ **18, Z. 7 v. u.** Statt III, Suppl. lies Ergänzungsband III.
„ **23, Z. 2 v. u.** Statt **64** lies **66.**
„ **24, Z. 10 v. u.** Statt *J. de Pharm.* [3] **17,** 125 lies *J. de pharm. et de chim.* [3] **17** (1850), 125.
„ **24, Z. 9 v. u.** Statt **13** lies **13** (1860).
„ **24, Z. 8 v. u.** Statt **39** lies **39** (1865).
„ **24, Z. 7 v. u.** Statt **178** lies **178** (1865).
„ **24, Z. 3 v. u.** Statt **1880** lies **39** (1880).
„ **24, Z. 2 v. u.** Statt **63** lies **13** (1878).
„ **28, Z. 6 v. u.** Statt (1862) lies (1892).
„ **28, Z. 2 v. u.** Statt Nr. 47 lies 819.
„ **31, Z. 3 v. u.** Statt 406 lies 407.
„ **31, Z. 1 v. u.** Statt *B.* **22** (1890) lies Th. Poleck: *B.* **22** (1889).
„ **32, Z. 4 v. u.** Statt (1883) lies (1882).
„ **33, Z. 12 v. u.** Statt November lies 869.
„ **33, Z. 10 v. u.** Statt (1859) lies (1858/59).
„ **34, Z. 2 v. u.** Statt [2]) lies [4]); statt 1851 lies **1851.**
„ **36, Z. 9 u. 8 v. u.** Statt **7** lies **7** (1871); statt **10** (1857), 65 lies [6] **2** (1862), 313.
„ **36, Z. 6 v. u.** Statt *Rev.* lies *Rec.*
„ **36, Z. 1 v. u.** Statt (1877), 251 lies (1878), 1.
„ **39, Z. 1 v. u.** Statt **43** (1854) lies **43** (1855).
„ **41, Z. 2 v. u.** Statt (1847) lies (1845).
„ **43, Z. 2 v. u.** Statt **1871** lies **1** (1871); statt Cornwell lies Cornwall.
„ **48, Z. 5 v. u.** Statt (1884) lies (1883).
„ **48, Z. 4 v. u.** Statt *Chem. Soc.* lies *J. ch. Soc.*
„ **48, Z. 3 v. u.** Statt **1882,** 1 lies **41** (1882), 1 u. 4
„ **51, Z. 8 v. o.** Statt Bleichlorides lies Bleisulfides.
„ **51, Z. 3 v. u.** Statt *Chem. Soc.* **1891,** I lies *J. ch. Soc.* **59** (1891).
„ **54, Z. 4 v. u.** Statt Cornwell lies Cornwall; statt 37 lies 27.

Seite **57**, Z. **2** v. u. Statt 6. Aufl., 1875 lies 6. Aufl., I (1875).
„ **58**, Z. **6** v. u. Statt 122 lies 221.
„ **58**, Z. **2** v. u. Statt (1875) lies (1873).
„ **61**, Z. **3** v. u. Statt Gräger lies Graeger.
„ **62**, Z. **3** v. u. Statt April 1893 lies **55** (1893), April.
„ **69**, Z. **1** v. u. Statt **1889** lies **48** (1889).
„ **71**, Z. **4** v. u. Statt *Ann.* lies *Pogg. Ann.*
„ **71**, Z. **4** v. u. Statt *Ann. de phys.* **1**, 426 lies *Ann. de ch. et de phys.* **1** (1816), 422.
„ **72**, Z. **2** v. u. Vor Inaug.-Dissert. einzufügen: *Beiträge z. Trennung d. Quecksilbers v. d. Metallen der sog. Arsen- und Kupfer-Gruppe*,.
„ **77**, Z. **1** v. u. Statt **12** lies **21**.
„ **81**, Z. **1** v. u. Statt 2579 lies 2759.
„ **83**, Z. **3** v. u. Statt quantitativen lies qualitativen.
„ **83**, Z. **2** v. u. Statt **3** lies **9**.
„ **86**, Z. **2** v. u. Statt **1863** lies **5** (1863).
„ **100**, Z. **3** v. u. Statt 1874 lies **4** (1874), 1; statt [2] lies [N.F.].
„ **100**, Z. **2** v. u. Statt **190** (1877) lies **190** (1878).
„ **119**, Z. **1** v. u. Hinter Kohner schalte ein: *Ueb. d. Best. d. Cadmiums u. d. Trennung d. Cadmiums vom Kupfer.*
„ **123**, Z. **4** v. u. Statt **3** lies **4**.
„ **127**, Z. **2** v. u. Hinter Jungfer schalte ein: *Der gegenwärtige Mansfelder Kupferhüttenprocess u. über neue Methoden zur Bestimmung geringer Mengen Wismuth u. Antimon im Handelskupfer.* Statt Rostock lies Freiberg.
„ **142**, Z. **4** v. u. Streiche die I.
„ **142**, Z. **2** v. u. Statt **112** lies **36**.
„ **153**, Z. **15** v. o. Streiche das **A**.
„ **153**, Z. **5** v. u. Statt St. Léger lies Saint-Léger; statt *pharm.* lies *pharm. et de ch.*
„ **155**, Z. **3** v. u. Statt April 1898 lies [3] **7** (1898), April.
„ **159**, Z. **1** v. u. Statt (1850) lies (1851).
„ **167**, Z. **7** v. u. Statt (1864) lies (1863).
„ **172**, Z. **4** v. u. Statt **3** lies **3** (1827).
„ **172**, Z. **3** v. u. Statt (1870), 296 lies (1873), 296; Ward: *Am. Chem.* **4** (1873/74), 10;.
„ **184**, Z. **14** v. u. Statt **16** lies **16** (1840).
„ **184**, Z. **4** v. u. Statt **1** lies **29**.
„ **186**, Z. **2** v. u. Statt Bächström lies Bäckström.
„ **187**, Z. **12** v. u. Statt (1881) lies (1880).
„ **187**, Z. **5** v. u. Hinter l. cit. schalte ein: S. 174.
„ **188**, Z. **6** v. u. Statt Tomiczek lies Tomiček.
„ **191**, Z. **8** v. u. Statt *Vademecum* lies *Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- u. Ammoniak-Fabrikation*, 3. Aufl. (1900), 143.
„ **191**, Z. **5** v. u. Statt *Colorists* lies *Colourists*.
„ **191**, Z. **3** v. u. Statt **40** lies [3] **40**.
„ **192**, Z. **4** v. u. Statt **40** lies [3] **40**.
„ **192**, Z. **1** v. u. Statt 545 lies 353.
„ **193**, Z. **13** v. u. Statt *Ann.* **321** (1901) lies *Pogg. Ann.* [4] **4** (1901), 99.
„ **194**, Z. **2** v. u. Statt (1889) lies (1889), II.
„ **194**, Z. **1** v. u. Statt **28** lies [2] **28**.
„ **196**, Z. **4** v. u. Statt **15** lies [2] **15**.
„ **200**, Z. **1** v. u. Statt **28** lies [2] **28**.
„ **204**, Z. **3** v. u. Statt Gaulthier lies Gaultier.

Seite **218**, Z. **7** v. u. Statt (1869) lies (1870).
„ **218**, Z. **2** v. u. Statt Lancelot lies Launcelot.
„ **239**, Z. **6** v. o. Hinter **Lösung** setze ein Komma.
„ **251**, Z. **4** v. u. Statt **28** lies [2] **28.**
„ **256**, Z. **3** v. o. Statt **Metalle** lies **Metalloide.**
„ **263**, Z. **6** v. u. Statt **23** lies [3] **23.**
„ **273**, Z. **3** v. u. Statt 4. Lief. (1875) lies **5** (1875), 4. Lief.
„ **278**, Z. **10** v. u. Statt **34** lies [2] **34.**
„ **289**, Z. **10** v. u. Statt [2] lies [N.F.].
„ **295**, Z. **2** v. u. Statt (1889) lies (1888/89).
„ **317**, Z. **2** v. u. Statt **10** lies [5] **10.**
„ **332**, Z. **2** v. u. Statt (1883) lies (1882).
„ **332**, Z. **1** v. u. Statt (1887) lies (1886).
„ **337**, Z. **2** v. u. Statt (1863) lies (1857).
„ **342**, Z. **24** v. o. Statt etzte lies letzte.
„ **342**, Z. **16** v. u. Statt August lies 151.
„ **343**, Z. **4** v. u. Statt **26** lies [2] **26**; statt **60** lies [2] **60.**
„ **346**, Z. **21** u. **12** v. u. Statt Unterchlorsäure-Anhydrid lies Chlortetroxyd bezw. Unterchlorsäure.
„ **346**, Z. **8** v. u. Statt Unterchlorsäure-Anhydrid lies Chlortetroxyd.
„ **346**, Z. **3** v. u. Statt dieses Anhydrid lies Chlortetroxyd.
„ **352**, Z. **2** v. u. Statt Nr. 153 (1900) lies **1900,** 153.
„ **354**, Z. **2** v. u. Statt Vielleicht könnte man lies Man kann.
„ **369**, Z. **5** v. u. Statt (1877) lies (1878).
„ **369**, Z. **4** v. u. Statt **23** lies [3] **23.**
„ **377**, Z. **3** v. u. Statt *Z. Ch.* lies *Z. Ch. u. Phys.*; statt (1877) lies (1878).
„ **377**, Z. **2** v. u. Statt **27** lies [3] **27.**
„ **381**, Z. **2** v. u. Statt **1** lies **1** (1897).
„ **382**, Z. **1** v. u. Statt (1877) lies (1878).
„ **387**, Z. **2** v. u. Statt *Fremy* lies *Frémy.*
„ **398**, Z. **7** v. u. Statt (1890) lies (1892).
„ **403**, Z. **5** v. u. Statt (1884) lies (1883).
„ **404**, Z. **1** v. o. Statt **Sulfhydrate** lies **Hydrosulfide (Sulfhydrate).**
„ **433**, Z. **24** v. o. Statt alkalisch lies alkalischen.
„ **452**, Z. **4** v. u. Statt **39** lies [2] **39.**
„ **473**, Z. **1** v. u. Statt Fremy lies Frémy.
„ **476**, Z. **7** v. u. Statt **27** lies [2] **27.**
„ **493**, Z. **8** v. u. Statt (1884) lies (1885).
„ **496**, Z. **6** v. u. Statt (1848) lies (1847).
„ **500**, Z. **8** v. u. Statt (1853) lies (1854).
„ **505**, Z. **8** v. u. Statt (1884) lies (1885).
„ **558**, Z. **2** v. u. Statt Carno lies Carnot:.
„ **573**, Z. **6** v. u. Statt **50** lies [2] **50.**
„ **684**, Z. **2** v. u. Statt **1805** lies **1805,** 231.
„ **711**, Z. **21** v. u. Statt be lies be-.

Atomgewichtstabelle 1903,

herausgegeben von der

Internationalen Atomgewichts-Commission.

	O=16	H=1		O=16	H=1
Aluminium (Al)	27,1	26,9	Nickel (Ni)	58,7	58,3
Antimon (Sb)	120,2	119,3	Niobium (Nb)	94	93,3
Argon (A)	39,9	39,6	Osmium (Os)	191	189,6
Arsen (As)	75,0	74,4	Palladium (Pd)	106,5	105,7
Baryum (Ba)	137,4	136,4	Phosphor (P)	31,0	30,77
Beryllium (Be)	9,1	9,03	Platin (Pt)	194,8	193,3
Blei (Pb)	206,9	205,35	Praseodym (Pr)	140,5	139,4
Bor (B)	11	10,9	Quecksilber (Hg)	200,0	198.5
Brom (Br)	79,96	79,36	Radium (Ra)	225	223,3
Cadmium (Cd)	112,4	111,6	Rhodium (Rb)	103,0	102,2
Caesium (Cs)	133	132	Rubidium (Rb)	85,4	84,8
Calcium (Ca)	40,1	39,8	Ruthenium (Ru)	101,7	100,9
Cerium (Ce)	140	139	Samarium (Sa)	150	148,9
Chlor (Cl)	35,45	35,18	Sauerstoff (O)	16,00	15,88
Chrom (Cr)	52,1	51,7	Scandium (Sc)	44,1	43,8
Eisen (Fe)	55,9	55,5	Schwefel (S)	32,06	31,83
Erbium (Er)	166	164,8	Selen (Se)	79,2	78,6
Fluor (F)	19	18,9	Silber (Ag)	107,93	107,12
Gadolinium (Gd)	156	155	Silicium (Si)	28,4	28,2
Gallium (Ga)	70	69,5	Stickstoff (N)	14,04	13,93
Germanium (Ge)	72,5	71,9	Strontium (Sr)	87,6	86,94
Gold (Au)	197,2	195,7	Tantal (Ta)	183	181,6
Helium (He)	4	4	Tellur (Te)	127,6	126,6
Indium (In)	114	113,1	Terbium (Tb)	160	158,8
Iridium (Ir)	193,0	191,5	Thallium (Tl)	204,1	202,6
Jod (J)	126,85	125,90	Thorium (Th)	232,5	230,8
Kalium (K)	39,15	38,86	Thulium (Tu)	171	169,7
Kobalt (Co)	59,0	58,56	Titan (Ti)	48,1	47,7
Kohlenstoff (C)	12,00	11,91	Uran (U)	238,5	236,7
Krypton (Kr)	81,8	81,2	Vanadin (V)	51,2	50,8
Kupfer (Cu)	63,6	63,1	Wasserstoff (H)	1,008	1,000
Lanthan (La)	138,9	137,9	Wismuth (Bi)	208,5	206,9
Lithium (Li)	7,03	6,98	Wolfram (W)	184,0	182,6
Magnesium (Mg)	24,36	24,18	Xenon (X)	128	127
Mangan (Mn)	55,0	54,6	Ytterbium (Yb)	173,0	171,7
Molybdän (Mo)	96,0	95,3	Yttrium (Y)	89,0	88,3
Natrium (Na)	23,05	22,88	Zink (Zn)	65,4	64,9
Neodym (Nd)	143,6	142,5	Zinn (Sn)	119,0	118,1
Neon (Ne)	20	19,9	Zirkonium (Zr)	90,6	89,9

Capitel X.

Die Gruppe des Cadmiums- und des Silbers.

Cadmium.

Eigenschaften des Cadmiums.

882. 1*. Das Cadmium ist ein grauweisses Metall, wie das Zinn; es ist dehnbar, leicht schmelzbar (315°—320°) und leicht flüchtig (860°).

Bei Luftzutritt erhitzt, oxydirt es sich; das Cadmiumoxyd, CdO, ist dunkelbraun und nicht flüchtig.

2. Das Cadmium löst sich in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure unter Entwickelung von Wasserstoff, aber viel weniger schnell als das Zink, mit welchem es manche Aehnlichkeiten hat:

$$Cd + 2\,HCl = CdCl_2 + 2\,H.$$

Salpetersäure und Königswasser lösen es viel schneller.

3. Wie das Zink, so fällt auch das Cadmium eine grosse Anzahl von Metallen aus den Lösungen ihrer Salze, so z. B. Kupfer, Zinn, Antimon und selbst Arsen. Diese Reductionen vollziehen sich in sauren Lösungen mit Cadmium viel regelmässiger als mit Zink, weil jenes Metall in Säuren weniger löslich ist, während das Zink eine stürmische Reaction giebt.

Das Cadmium bildet nur eine Reihe von Salzen; sie entsprechen dem Oxyde CdO.

Eigenschaften der Cadmiumsalze.

883. 1. Die Cadmiumsalze sind farblos; sie röthen Lakmus nur sehr schwach.

2. Sie werden weder durch Wasser noch durch Salzsäure gefällt.

3*. Schwefelwasserstoff fällt aus den neutralen oder schwach sauren Lösungen der Cadmiumsalze Cadmiumsulfid, CdS:

$$CdSO_4 + H_2S = CdS + H_2SO_4.$$

Die Farbe des Niederschlages schwankt, je nach den Umständen, unter welchen es erhalten wird, zwischen Hellgelb und Orange[1]). Bei ge-

[1]) N. von Klobukow: *J. prakt. Ch.* [N. F.] **39** (1889), 412; G. Buchner: *Ch.-Z.* **11** (1887), 1087 u. 1107.

wöhnlicher Temperatur ist das Cadmiumsulfid in sehr verdünnten Säuren nicht löslich, wohl aber in concentrirter Salzsäure und in concentrirter Salpetersäure; beim Erwärmen löst es sich auch in Schwefelsäure von mässiger Concentration (1:5). Es ist unlöslich in Alkalihydraten und in Alkalisulfiden, und unterscheidet sich hierdurch von den Arsensulfiden, mit welchen es sonst durch die gleiche gelbe Farbe verwechselt werden kann. Es ist ferner in Kaliumcyanid unlöslich. Die Gegenwart dieses Salzes hindert daher die Fällung durch Schwefelwasserstoff nicht (vergl. § 896, Nr. 3).

Cadmiumjodid zeigt ein von den anderen Cadmiumsalzen abweichendes Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Behandelt man seine reine, wässrige Lösung mit diesem Reagens, so wird sie dunkelgelb gefärbt und schwach getrübt, jedoch ohne dass ein wirklicher Niederschlag entsteht. Die gelbe Flüssigkeit kann filtrirt werden, ohne ihre Farbe zu verändern. Setzt man aber zu der Flüssigkeit ein fremdes Salz, z. B. Ammoniumchlorid, so scheidet sich das Sulfid vollständig ab [1]).

Die Beobachtung, dass Cadmiumsulfid in Ammoniumsulfid etwas löslich sei [2]), wird von anderer Seite als ungenau bezeichnet [3]).

4. Thioessigsäure [4]) fällt das Cadmium aus seinen Lösungen

---

[1]) De Koninck: *Exercices d'analyse qualitative* (1887), S. 77. Ueber Cadmiumsulfid in colloidem Zustande vergl. die Abhandlung von E. Prost: *Bull. de l'Acad. r. des Sc. de Belg.* [3] **14** (1887), 312.

[2]) Nach A. Ditte (*C. r.* **85** (1878), 402) 2 gr p. Liter.

[3]) H. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **20** (1881), 236.

[4]) Dieses Reagens wurde von Schiff und Tarugi (*B.* **27** (1894), 3437; vergl. Cap. XII, § 1348) als Ersatz für Schwefelwasserstoff vorgeschlagen. Die von den Verfassern veröffentlichten Mittheilungen geben noch nicht genügende Aufklärungen über die Reactionen der Thioessigsäure gegen saure Metalllösungen unter verschiedenen Bedingungen. Wir nehmen deshalb noch Anstand, das Reagens an die Stelle des Schwefelwasserstoffes treten zu lassen.

Nach einer späteren Veröffentlichung von Tarugi (*Gazz. chim. ital.* **25** (1895), I, 341; *Ch.-Z. Repert.* **19** (1895), 201) entsteht in der Kälte zunächst das Thioacetat des betr. Metalles, bisweilen auch gleichzeitig Sulfid; erwärmt man nun oder setzt man das Reagens sogleich der heissen Metalllösung zu, so scheidet sich das Metall vollständig als Sulfid aus. Das in der Kälte sich ausscheidende Cadmium-Thioacetat $(CH_3 - CO \cdot S)_2Cd$ ist ein weisses amorphes Pulver, welches beim Kochen mit Wasser in Sulfid übergeht; diese Umsetzung würde eine Rückbildung von Thioessigsäure neben Bildung von Essigsäure voraussetzen:

$$(CH_3 - CO \cdot S)_2Cd + H_2O = (CH_3 - CO \cdot SH) + (CH_3 - CO \cdot OH) + CdS.$$

Bewirkt man dagegen die Abscheidung des Cadmiumsulfides direct durch Zusatz zu der heissen Cadmiumlösung, so kann man sich vorstellen, dass sich das zuerst sich bildende Thioacetat mit einem zweiten Moleküle des Cadmiumsalzes nur unter Bildung von Essigsäure und der Säure des Cadmiumsalzes umsetzt (De Koninck):

$$(CH_3 - CO \cdot S)_2Cd + CdCl_2 + 2H_2O = 2CdS + 2(CH_3 - CO \cdot OH) + 2HCl.$$

Neuerdings ist von Vogtherr das Ammoniumdithiocarbonat $CO(SNH_4)_2$ als Ersatz für Schwefelwasserstoff und für Schwefelammonium empfohlen worden (*B. Dtsch. pharm. Ges.* **8** (1898), 228). Der Vorschlag verdient Beachtung, ist aber, unseres Wissens, von anderer Seite noch nicht geprüft worden. Vermuthlich kann übrigens auch das Ammoniumdithiocarbaminat die gleiche Verwendung finden (vergl. J. Klein: *Rep. anal. Ch.* **7** (1887), 629 u. 645).

beim Erhitzen als Sulfid, unter den im Uebrigen gleichen Bedingungen wie Schwefelwasserstoff.

5. Alkalisulfide wirken wie Schwefelwasserstoff:

$$CdCl_2 + (NH_4)_2S = CdS + 2\,NH_4Cl.$$

Aus ammoniakalischer Lösung, welche gleichzeitig viel Zink enthält, wird durch Alkalisulfide ein weisser Niederschlag gefällt [1]).

Analog den Alkalisulfiden wirkt das Ammonium-Thioacetat.

6. Ammoniak bewirkt, wenn es in kleiner Menge zu der Lösung eines Cadmiumsalzes gesetzt wird, die Entstehung eines weissen Niederschlages von Hydroxyd $Cd(OH)_2$, welcher in einem Ueberschusse des Reagens sehr leicht löslich ist:

$$CdSO_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O = Cd(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4.$$

7. Die Hydrate der fixen Alkalien geben denselben Niederschlag, welcher aber in einem Ueberschusse des Reagens nicht löslich ist (vergl. § 657, Nr. 7).

8. Die Carbonate der fixen Alkalien fällen aus den Cadmiumlösungen weisses Cadmiumcarbonat:

$$CdSO_4 + Na_2CO_3 = CdCO_3 + Na_2SO_4.$$

Der Niederschlag ist in einem Ueberschusse des Reagens unlöslich; er ist leicht löslich in Kaliumcyanid.

Das Cadmiumcarbonat wird durch Glühen leicht in braunes Cadmiumoxyd übergeführt.

9. Ammoniumcarbonat ruft, wie die anderen Alkalicarbonate, einen Niederschlag von Cadmiumcarbonat hervor, welcher in einem Ueberschusse des Reagens, selbst in Gegenwart von Ammoniumchlorid, sehr wenig löslich ist.

10. Kaliumcyanid erzeugt einen weissen Niederschlag von Cadmiumcyanid, welcher in einem Ueberschusse des Reagens und in Ammoniak löslich ist. Schwefelwasserstoff fällt aus diesen Lösungen Cadmiumsulfid (siehe Nr. 3).

11. Kaliumsulfocyanid fällt die Cadmiumsalze nicht, auch nicht nach Zusatz von schwefliger Säure (vergl. § 896, Nr. 13).

12. Kaliumchromat giebt in der Kälte keinen Niederschlag; beim Erwärmen dagegen entsteht in neutraler Lösung ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag von basischem Cadmiumchromat $Cd_2(OH)_2CrO_4$ [2]).

13. Zink fällt das Cadmium aus seinen Lösungen:

$$CdSO_4 + Zn = Cd + ZnSO_4.$$

14. Flussmittel werden von den Cadmiumverbindungen nicht gefärbt.

---

[1]) Et. Olivier, nicht veröffentlichte Versuche, ausgeführt im Laboratorium von Prof. De Koninck. Der Niederschlag enthält Cadmium, Zink und Schwefel in dem Verhältnisse $CdZnS_2$; er ist also ein Doppelsulfid oder Doppelhydrosulfid.

[2]) Freese: *B.* **2** (1869), 476.

15*. Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme werden die Cadmiumverbindungen reducirt; das verflüchtigte Cadmium lagert auf der Kohle einen braunen, an den Rändern in Gelb übergehenden, in dünnen Schichten blau und grün schillernden, „Pfauenauge" genannten Oxydbeschlag ab.

16*. Den sog. Bunsen'schen Reactionen unterworfen, kennzeichnen sich die Cadmiumverbindungen durch verschiedene sehr charakteristische Merkmale (siehe die Tabelle Bd. I, Seite 184).

Der Metallbeschlag ist schwarz und glänzend; an den Rändern geht er in Braun über; in Säuren ist er sehr leicht löslich.

Der Oxydbeschlag, welcher sich ringförmig um das Metall, bisweilen in kurzer Entfernung von diesem, absetzt, ist braunschwarz, an dünnen Stellen schmutzig braun; er lässt sich nur schwer vom Metallbeschlage unterscheiden.

Das Ganze ist von einem ausgedehnten weissen Beschlage (nach Bunsen[1]) Suboxyd) bedeckt, welcher bei Befeuchten mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat eine intensive und charakteristische violette, auf Zusatz von Ammoniak nicht verschwindende Färbung annimmt (von reducirtem Silber herrührend?).

Der Jodidbeschlag ist farblos und wird auch durch Ammoniak oder durch Stannochlorid nicht gefärbt.

Der Sulfidbeschlag ist lebhaft gelb; überschüssiges Ammoniumsulfid verändert ihn nicht.

Bestimmung des Cadmiums[2]).

A. Durch Wägung.

884. I. **Durch Glühen.** Das Hydrat, das Carbonat und das Nitrat des Cadmiums können, wenn sie rein oder nur von flüchtigen, nicht reducirend wirkenden Bestandtheilen begleitet sind, ebenso wie die entsprechenden Zinkverbindungen, durch einfaches Glühen in Cadmiumoxyd übergeführt werden.

Das Hydrat und das Carbonat, besonders das letztere, verlangen zu ihrer Ueberführung in Oxyd hohe Temperaturen. Man hat daher beim Glühen dieser Verbindungen besondere Rücksichten auf die Reducirbarkeit des Oxydes zu Metall und auf die Flüchtigkeit des Metalles zu nehmen.

---

[1]) Vielleicht ist auch dieser Beschlag Metall in besonderer Form, vergleichbar mit derjenigen des Zinkstaubes und der Schwefelblüthe. Ueber Cadmiumsuboxyd und einige ihm entsprechende Salze vergl. H. N. Morse und H. C. Jones: *Am. ch. J.* **12** (1890), 488.

[2]) Vergl. Follenius: Beitr. z. Kenntn. d. Cadmiums, insbes. z. quantit. Best. dess., *Z. anal. Ch.* **13** (1874), 272 ff. und 411 ff.; Kohner: *Ueber d. Best. d. Cadmiums u. d. Trennung des Cadmiums vom Kupfer*, Inaug.-Dissert. Berlin 1886, im Auszuge: *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 213; P. E. Browning und L. C. Jones: *Z. anorg. Ch.* **13** (1896), 110.

Es ist bekannt und macht sich besonders leicht bei der Bestimmung des Cadmiums durch Glühen unangenehm bemerkbar, dass Platingefässe bei starkem Glühen Gase diffundiren lassen. Es kann daher leicht vorkommen, dass beim Glühen von Cadmiumoxyd in Platintiegeln über dem Bunsenbrenner reducirende Gase in den Tiegel gelangen und eine theilweise Reduction des Oxydes zu Metall bewirken, welches sich verflüchtigt und zum Theil noch im Tiegelraume wieder oxydirt, so dass die oberen Tiegelwände mit Oxyd beschlagen. Follenius[1]) bringt deshalb die zu bestimmende Cadmiumverbindung auf ein Asbestfilter in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase und glüht sie in diesem unter Zuleitung eines trockenen Luftstromes. Nimmt man indessen das Glühen in einer Muffel vor, so ist eine Reduction nicht zu befürchten.

Durch Anwendung eines Asbestfilters lassen sich die Verluste, welche beim Einäschern eines Papierfilters leicht auch dann eintreten, wenn man dasselbe vorher mit Ammoniumnitrat getränkt hatte, vermeiden. Unter keinen Umständen ist es bei der Bestimmung des Cadmiums gestattet, erhebliche Mengen des Niederschlages am Filter zu lassen, wenn dasselbe verascht werden soll.

Ist man auf die Anwendung von Papierfiltern angewiesen, so thut man am besten, den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter zu entfernen, den an demselben haften gebliebenen Theil in etwas Salpetersäure zu lösen, die Nitratlösung in einem geeigneten Platin- oder Porzellan-Gefässe aufzufangen, sie abzudampfen und für sich oder mit der Hauptmenge des Niederschlages vereinigt zu glühen und zu wägen.

Das Cadmiumnitrat lässt sich durch mässig gesteigerte Temperatur vollständig zersetzen und in Oxyd überführen. Man kann daher die mit dem Glühen des Hydrates oder des Carbonates in einem Platintiegel verbundenen Gefahren umgehen, indem man den ganzen Niederschlag in Salpetersäure löst und das eingedampfte Nitrat in Oxyd überführt. Ist der Niederschlag, besonders der des Carbonates, bedeutend, so wird man auch in diesem Falle gut thun, ihn möglichst vom Filter zu entfernen, ihn in der bedeckten Platinschale, in welcher er in Oxyd übergeführt werden soll, in Salpetersäure zu lösen, die Lösung des am Filter haften gebliebenen Theiles nachfliessen zu lassen und das Ganze zuerst auf dem Wasserbade, später, mit der Vorsicht, dass man keine Verluste durch Spritzen erleidet, auf dem Sandbade oder, besser, in einem geeigneten Luftbade allmählich stärker bis zur Zersetzung des Nitrates zu erhitzen, und durch mässiges Glühen über einem Bunsenbrenner, welchem man vortheilhaft einen pilzförmigen Flammenverbreiter (Fig. 9, S. 12) aufgesetzt hat, die Zersetzung zu vervollständigen.

Hat man das Cadmium als Chlorid in Lösung, so lässt sich auch dieses in Oxyd überführen, wenn man schon beim Eindampfen der

[1]) L. cit.

Lösung so viel gelbes, in Wasser aufgeschlämmtes, reines Mercurioxyd zusetzt, dass beim Beginne des späteren Glühens ein reichlicher Ueberschuss von letzterem vorhanden ist (vergl. § 662 a).

Kleine Mengen von Cadmiumsulfat lassen sich durch starkes Glühen ebenfalls in Oxyd überführen. Für grössere Mengen ist jedoch das folgende Verfahren vorzuziehen.

885. II. **Durch Ueberführen in wasserfreies Sulfat**[1]). Das Verfahren ist für alle Verbindungen des Cadmiums geeignet, welche sich durch Behandeln mit Schwefelsäure in Sulfat überführen lassen. Wenn wir als Beispiele solcher Verbindungen das Hydrat, das Carbonat, das Chlorid, das Nitrat, das Sulfid anführen, so ist die grosse Anwendbarkeit des Verfahrens in der analytischen Praxis ersichtlich.

Die festen Verbindungen (Hydrat, Carbonat, Sulfid) lassen sich direct durch Behandeln mit Schwefelsäure in Sulfat umwandeln; hat man dieselben, wie es wohl gewöhnlich der Fall sein wird, als Niederschläge auf einem Filter gesammelt, so entfernt man die Hauptmenge von demselben und behandelt sie für sich mit geeignet verdünnter Schwefelsäure so, dass man keine Verluste durch Spritzen erleidet, und wäscht das Filter mit heisser verdünnter Schwefelsäure nach. Die vereinigten Lösungen werden zuerst auf dem Wasserbade abgedampft. Die zum Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure erforderliche Temperatur erreicht man durch langsames Steigern derselben auf einem Sandbade oder auf einem Asbestteller über einem Pilzbrenner. Erscheint die Masse vollständig trocken, so erhitzt man längere Zeit zur mässigen Rothgluth und wägt den aus wasserfreiem Cadmiumsulfate bestehenden Rückstand.

Ist eine Cadmiumlösung (Chlorid, Nitrat) in Sulfat überzuführen, so dampft man dieselbe mit so viel Schwefelsäure ab, dass beim späteren stärkeren Erhitzen weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen.

Das wasserfreie Cadmiumsulfat kann lange Zeit auf mässige Rothgluth erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Seine Farbe muss nach dem Erkalten weiss sein. Der geringste Stich in Gelb ist ein Beweis, dass eine theilweise Zersetzung und Umwandlung in Oxyd stattgefunden hat. Ist das der Fall, so ist der Fehler leicht zu verbessern, indem man die Masse mit schwach verdünnter Schwefelsäure anfeuchtet und die Operation des Abrauchens wiederholt.

886. III. **Durch Kaliumcarbonat.** Man fällt das Cadmium heiss durch Kaliumcarbonat genau so, wie bei der Bestimmung des Zinks durch Natriumcarbonat (§ 663) angegeben ist. Ammoniumsalze dürfen nicht zugegen sein. Der Niederschlag wird nach einem der in den beiden vorigen Paragraphen beschriebenen Verfahren behandelt.

Das Cadmiumcarbonat reisst, wie es scheint, leichter Natriumsalze

---

[1]) Rose-Finkener: *Handb. d. chem. Analyse*, II, 149.

mit sich, als Kaliumsalze; das ist der Grund, weshalb man Kaliumcarbonat als Fällungsmittel den Vorzug giebt. Auch die Natur des Cadmiumsalzes ist auf das Mitreissen von Alkalisalzen von Einfluss [1]). So fällt der Niederschlag aus Sulfatlösungen stärker durch Sulfate, als aus Chloridlösungen durch Chloride oder aus Nitratlösungen durch Nitrate verunreinigt aus.

Ist die Menge des Niederschlages bedeutend, so muss man ihn zunächst schwach glühen und dann mit heissem Wasser auskochen, bevor man ihn in der angegebenen Weise weiter behandelt.

887. IV. **Durch Kalihydrat.** Man kann das Cadmium aus seinen Lösungen, welche keine Ammoniumsalze enthalten dürfen, auch durch Kalihydrat als Hydrat niederschlagen. In diesem Falle ist ebenfalls Kalihydrat dem Natronhydrate vorzuziehen, wie überhaupt für dieses Verfahren der Fällung das Gleiche gilt, was bei der Fällung durch Kaliumcarbonat gesagt wurde.

Im Allgemeinen vermeidet man, wo es angeht, auch bei der Bestimmung des Cadmiums die Fällung durch fixe Alkalihydrate, in Rücksicht auf die in der Regel nur geringe Reinheit dieser Reagentien, wie sie im Handel vorkommen, auf die Angreifbarkeit der Glasgefässe durch sie, wie auf die schwierige Auswaschbarkeit der erhaltenen Niederschläge.

888. V. **Als Sulfid.** 1. In saurer Lösung. Die schwach saure, ziemlich verdünnte Chlorid- oder Sulfat-Lösung, welche erhebliche Mengen von Nitraten nicht enthalten darf, wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt.

Den Niederschlag lässt man unter Abschluss der Luft, d. h. in bedecktem Gefässe, absitzen, sammelt ihn auf einem tarirten Filter, wäscht ihn mit heissem, etwas Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser und dann mit Alkohol aus und wägt ihn nach dem Trocknen bei 100°.

Hat man Grund zu befürchten, dass dem Sulfide freier Schwefel beigemischt ist, so lässt man dem Auswaschen mit Alkohol ein Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und dann wieder ein Auswaschen mit Alkohol folgen [2]), bevor man trocknet. Einfacher noch entfernt man den Schwefel, indem man den Niederschlag mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Natriumsulfit behandelt [3]).

2. In alkalischer Lösung. Die einen Ueberschuss von Ammoniak enthaltende Lösung wird mit Ammoniumsulfid, oder, wie bei 1, mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das so erhaltene Cadmiumsulfid wird wie bei 1 weiter behandelt; es lässt sich jedoch schwieriger auswaschen, als das aus saurer Lösung gefällte.

Dieses Verfahren ist auch bei Gegenwart von Nitraten anzuwenden.

---

[1]) Follenius: l. cit.

[2]) Das erste Auswaschen bezweckt die Entfernung des Wassers, welches, weil es sich mit Schwefelkohlenstoff nicht mischt, die Berührung desselben mit dem Schwefel hindern würde. Durch das letzte Auswaschen soll der nicht immer ganz reine Schwefelkohlenstoff entfernt werden.

[3]) Löwe: *J. prakt. Ch.* **77** (1859), 73.

Im Gegensatze zu manchen anderen Sulfidfällungen sei ferner bemerkt, dass es durch die Anwesenheit von Kaliumcyanid nicht beeinflusst wird.

Auf die Bestimmung des Cadmiums als Sulfid ist das Rose'sche Verfahren (Glühen im Wasserstoffstrome) nur mit Vorsicht anwendbar. Es scheint, dass nicht sowohl die Flüchtigkeit des Sulfides an sich, als vielmehr die Zersetzung desselben durch Wasserstoff bei erhöhter Temperatur dem Verfahren entgegensteht. Denn benutzt man statt des Wasserstoffes Schwefelwasserstoff, so bleibt das Cadmiumsulfid unverändert; mit dieser Modification würde also das Rose'sche Verfahren anwendbar sein.

Bei Vermeidung von zu starkem und zu anhaltendem Glühen eines Gemisches von Cadmiumsulfid und Schwefel lässt sich indessen der Ueberschuss von letzterem absublimiren, bevor das Sulfid zerlegt wird[1]).

889. VI. **Als Pyrophosphat.** Aus neutralen Cadmiumlösungen, welche Ammoniumsalze, aber kein freies Ammoniak enthalten dürfen, fällen Alkaliphosphate Cadmium-Ammoniumphosphat. Dasselbe kann mit reinem Wasser ausgewaschen und dann durch Glühen in Cadmiumpyrophosphat übergeführt werden, aus dessen Gewicht die Menge des Cadmiums zu berechnen ist[2]). Das Verfahren ist von Kohner geprüft, aber nicht als empfehlenswerth befunden worden[3]).

890. VII. **Durch Elektrolyse in essigsaurer Lösung**[4]). Man neutralisirt die Lösung, welche das Cadmium als Chlorid oder als Sulfat enthalten kann, aber frei von Nitraten sein muss, mit Natriumcarbonat, säuert dann mit Essigsäure ganz schwach an, fügt etwa 3 gr Natriumacetat hinzu und elektrolysirt bei einer Temperatur von 45° mit einem Strome von 0,2 bis 0,7 Ampère auf jeden Quadratdecimeter bedeckter Elektrodenfläche. Das verdampfende Wasser muss immer wieder ersetzt werden, so dass der Rand des Niederschlages stets bedeckt bleibt. Man wendet nicht mehr als 0,5 gr Cadmium an.

Man erhält eine zusammenhängende Metallschicht, ausser etwa am Boden der Schale. Das Auswaschen muss bei geschlossenem Strome geschehen. Gewogen wird nach dem Trocknen bei 100°.

Wendet man bei der Elektrolyse eine zu hohe Temperatur an, so können sich basische Salze ausscheiden; der Versuch ist dann zu verwerfen.

891. VIII. **Durch Elektrolyse in oxalsaurer Lösung**[5]). A. Classen bestimmt das Cadmium, indem er die durch einen Ueberschuss von

[1]) Ueber das Verhalten des Cadmiumsulfides beim Glühen an der Luft, unter Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure vergl. Follenius: l. cit. S. 421 ff.

[2]) Carnot und Promont: *C. r.* **101** (1885), 59; *Z. anal. Ch.* **25** (1886), 410.

[3]) L. cit.

[4]) von Miller und Kiliani: *Kurzes Lehrb. d. anal. Ch.*, 2. Aufl. (1891), S. 217; Smith: *Sill. Am. J.* [3] **17** (1879), 60; J. Riban: *Tr. d'anal. ch. quant. par électr.* (1899), S. 169.

[5]) Classen: *Quant. Analyse durch Elektrolyse*, 3. Aufl. (1891), S. 78; J. Riban: op. cit. S. 171.

Ammoniumoxalat oder besser von Kaliumoxalat erhaltene Lösung durch einen sehr schwachen Strom (0,2 cc Knallgas in 1 Minute) elektrolysirt.

Ferner sind folgende elektrolytische Fällungen vorgeschlagen. Beilstein und Jawein[1]) arbeiten mit cyanidhaltigen, alkalischen Lösungen (vergl. Best. des Zinks § 666). Vortmann[2]) giebt der zu elektrolysirenden Lösung einen Zusatz von Mercurichlorid, um das Cadmium in Form von Amalgam zu erhalten. Smith und Wallace[3]) elektrolysiren das Sulfat in Anwesenheit von überschüssigem Natriumphosphat und etwas Phosphorsäure.

B. Durch Titrimetrie.

892. Man kennt bis jetzt keine, dem Cadmium ausschliesslich eigenthümliche Reaction, welche in einfacher Weise eine Titration dieses Metalles gestattet.

Als das beste Verfahren ist wohl dasjenige von P. von Berg[4]) zu bezeichnen, nach welchem das Cadmiumsulfid mit einer bekannten Menge Jod und mit Salzsäure behandelt wird: nach Ermittelung des verbliebenen Jodrestes lässt sich die Menge des Cadmiums aus der in Jodwasserstoff übergeführten Jodmenge berechnen (vergl. das analoge Verfahren zur Bestimmung des Zinks § 678).

Nach Fleischer wird das Cadmiumsulfid mit einer durch Schwefelsäure genügend angesäuerten Lösung von Ferrisulfat behandelt; das entstandene Ferrosulfat:

$$CdS + Fe_2(SO_4)_3 = CdSO_4 + Fe_2(SO_4)_2 + S$$

wird mit Kaliumpermanganat titrirt, und aus dem Verbrauche an letzterem lässt sich die Menge des vorhandenen Cadmiums berechnen.

Ferner lässt sich das Cadmium, gleich wie das Zink, in seiner ammoniakalischen Lösung durch Natriumsulfid titriren.

Endlich kann man das Cadmium aus seinen neutralen Lösungen durch Oxalsäure und Alkohol fällen[5]), den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelsäure zersetzen und die Oxalsäure durch Permanganat titriren. Dieses Verfahren kann aber von nur sehr beschränkter Anwendbarkeit sein, weil die durch Oxalsäure zu fällende Cadmiumlösung frei von Alkalisalzen sein muss.

C. Durch Colorimetrie.

893. Sehr kleine Mengen von Cadmium lassen sich recht gut bestimmen, indem man die Lösung mit Schwefelwasserstoff-Wasser be-

---

[1]) *B.* **12** (1879), 759; Rimbach empfiehlt dieses Verfahren ganz besonders: *Z. anal. Ch.* **37** (1898), 284.

[2]) *B.* **24** (1891), 2755.

[3]) *Elektrochem. Zschft.* **5** (1898), 167.

[4]) *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 25.

[5]) Wolcott Gibbs: *Sill. Am. J.* [2] **44** (1867), 213; *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 342; Leison: *Ch. N.* **22** (1870), 210.

handelt und den gelben Farbenton, welchen das Gemisch annimmt, mit den Farbentönen von Flüssigkeiten, welche man durch gleiche und gleichzeitige Behandlung von Cadmiumlösungen bekannten Gehaltes darstellt, vergleicht.

Diese Lösungen erhält man nach der directen Methode aus Cadmiumsulfat, welches man durch Glühen des krystallisirten Salzes leicht wasserfrei darstellen kann.

Kupfer.

Eigenschaften des Kupfers.

894. 1*. Die Farbe des Kupfers ist ein diesem Metalle eigenthümliches und als solches bekanntes Roth. Der Bruch des reinen compacten Metalles hat einen eigenartigen Seidenglanz. Es ist in hohem Grade dehnbar. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich, indem sich zunächst rothes Cuprooxyd, Cu_2O, dann schwarzes Cuprioxyd, CuO, bildet.

Das Kupfer schmilzt bei 1054° C.[1]) und ist nicht flüchtig.

2. Bei Abschluss der Luft wirkt Salzsäure auf Kupfer nicht ein; ebenso verhält sich kalte Schwefelsäure; dagegen löst letztere Säure, heiss und concentrirt angewandt, das Kupfer unter Entwickelung von schwefliger Säure:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2.$$

In Salpetersäure und in Königswasser ist das Kupfer schon in der Kälte leicht löslich:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

3. Das Kupfer fällt manche Metalle, so namentlich das Quecksilber, das Silber und das Arsen, aus ihren sauren Lösungen.

4. Es reducirt Ferrichlorid zu Ferrochlorid, gleichzeitig in Cuprochlorid übergehend:

$$Fe_2Cl_6 + 2Cu = Fe_2Cl_4 + Cu_2Cl_2.$$

Mit Cuprichlorid reagirt es entsprechend der Formel:

$$CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2.$$

5. Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen:

A. die Cuproverbindungen, entsprechend dem Oxyde Cu_2O,

B. die Cupriverbindungen, entsprechend dem Oxyde CuO.

Die letzteren sind für die Analyse die bei weitem wichtigsten.

Eigenschaften der Cuproverbindungen.

895. 1. Die Cupro-Sauerstoffsalze sind als solche nicht bekannt und, wenn sie überhaupt existiren, sehr unbeständig; sie

---

[1]) Violle: *C. r.* **89** (1880), 702.

zerfallen in Cuprisalz und metallisches Kupfer oder auch in Cuprooxyd und Säure. Anders verhalten sich die binären Verbindungen und die Cyanverbindungen, welche beständig sind.

2. Das Cuprooxyd ist von lebhaft rother Farbe und schmelzbar; das Cuprosulfid ist blauschwarz (als Mineral unter dem Namen „Kupferindig" bekannt); die übrigen Verbindungen, auf welche man bei der Analyse stösst, sind im Allgemeinen weiss oder wenigstens weisslich und am Lichte mehr oder weniger veränderlich, ebenso wie die entsprechenden Silberverbindungen.

3. Das Cuprochlorid ist weiss und unlöslich in Wasser, löslich dagegen in concentrirter Salzsäure[1]) und in den Lösungen von Chloriden mancher Metalle, so namentlich von Alkalichloriden, mit welchen es Doppelchloride bildet. Die Lösung in Cuprichlorid besitzt eine intensiv braunschwarze Farbe (Cupro-Cupri-Salz?). Alle diese Lösungen werden durch viel Wasser unter Ausscheidung von weissem, krystallinischem und sehr dichtem Cuprochloride zerlegt.

An der Luft geht das Cuprochlorid in grünes Cupri-Oxychlorid über:

$$Cu_2Cl_2 + O = Cu_2OCl_2.$$

4*. Schwefelwasserstoff bewirkt in den Cuprolösungen die Fällung von blauschwarzem Cuprosulfid, welches an der Luft viel weniger veränderlich ist als das Cuprisulfid (siehe § 896, Nr. 3):

$$Cu_2Cl_2 + H_2S = Cu_2S + 2HCl.$$

Das Cuprosulfid ist in Salpetersäure und in Kaliumcyanid löslich.

5. Ammoniak und Ammoniumcarbonat fällen die Lösungen von Cuprochlorid nicht; die ammoniakalische Lösung ist farblos, bläut sich aber sehr schnell an der Luft, indem sie Sauerstoff aufnimmt.

6*. Die Hydrate der fixen Alkalien bewirken einen gelben Niederschlag von Cuprohydrat, welcher beim Kochen der Flüssigkeit in Cuprooxyd übergeht und in Folge dessen roth wird.

Die Gegenwart von Alkalitartrat verhindert die Fällung nicht (vergl. § 896, Nr. 6).

7. Die Carbonate der fixen Alkalien bilden einen gelben Niederschlag (von Cuprocarbonat?), welcher unter Einwirkung der Wärme dunkler wird und in Oxyd, Cu_2O, übergeht.

8. Chlor, Brom, Salpetersäure und die sonstigen üblichen Oxydationsmittel führen die Cuprosalze in Cuprisalze über.

Ebenso wirken die Ferrisalze, welche selbst zu Ferrosalzen werden:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + Fe_2(SO_4)_2 + H_2O;$$

$$Cu_2Cl_2 + Fe_2Cl_6 = 2CuCl_2 + Fe_2Cl_4.$$

9. Die Lösungen von Cuprochlorid absorbiren Kohlenoxyd. Diese Eigenschaft ist in Rücksicht auf dieses Gas von Wichtigkeit.

[1]) Ueber die Löslichkeit des Cuprochlorides in Salzsäure vergl. Le Chatelier: *C. r.* **98** (1884), 814, sowie Engel: *Bull. Soc. ch.* [3] **1** (1889), 693.

Eigenschaften der Cuprisalze.

896. 1*. Die wasserhaltigen Cuprisalze sind blau oder grün; die wasserfreien sind weiss, gelb, braun oder roth, je nach ihrer Art und ihrem physikalischen Zustande (in festem Zustande oder in Lösung).

2. Unter dem Einflusse von Salzsäure nehmen die Cuprilösungen einen gelben Ton an, und zwar einen um so intensiveren, je mehr die Säure vorherrscht und je heisser und concentrirter die Lösung ist.

Diese Lösung wird von Stannochlorid entfärbt, indem das Cuprichlorid in farbloses Cuprochlorid übergeht (vergl. § 569 Nr. 18):

$$4\,CuCl_2 + Sn_2Cl_4 = 2\,Cu_2Cl_2 + 2\,SnCl_4.$$

In concentrirter und besonders in gleichzeitig heisser Lösung entsteht auf Zusatz von Bromwasserstoff sehr intensiv johannisbeerroth gefärbtes Cuprobromid[1]).

3. Schwefelwasserstoff giebt in kalten, neutralen oder sauren Lösungen einen Niederschlag von Cuprisulfid, CuS:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Der unter diesen Umständen erhaltene Niederschlag oxydirt sich leicht an der Luft: $CuS + 4\,O = CuSO_4$.

Lässt man Schwefelwasserstoff auf eine kochende, Salzsäure enthaltende Lösung einwirken, so lösen sich die ersten, sofort entstehenden Mengen Sulfid unter dem Einflusse des Cuprichlorides wieder auf und es bildet sich Cuprochlorid: $CuS + CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + S$.

Auch findet man in der Flüssigkeit Schwefelsäure, deren Bildung ihre Erklärung wohl durch folgende Reaction findet[2]):

$$CuS + 8\,CuCl_2 + 4\,H_2O = CuSO_4 + 8\,HCl + 4\,Cu_2Cl_2.$$

Das Cuprisulfid wird leicht von Salpetersäure gelöst. Es ist in Kaliumcyanid leicht löslich; diese letztere Lösung ist farblos, da sie das Kupfer im Cuprozustande enthält (siehe § 919). Die Gegenwart von Kaliumcyanid hindert daher die Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff und durch Alkalisulfide (siehe Nr. 4).

4. Die Alkalisulfide erzeugen denselben Niederschlag wie Schwefelwasserstoff[3]): $CuCl_2 + K_2S = CuS + 2\,KCl$.

---

[1]) Cupribromid reagirt mit Stannobromid nicht glatt, d. h. die Reduction zu Cuprobromid ist, je nach der Temperatur des Gemisches, mehr oder weniger vollständig; daher kommt es, dass eine Lösung von Cupribromid, welche in der Kälte durch eine Stannolösung entfärbt worden ist, unter dem Einflusse der Wärme eine mehr oder weniger starke Rothfärbung annimmt, selbst in einem hermetisch verschlossenen Gefässe, z. B. in einem zugeschmolzenen Rohre. (Nicht veröffentlichte Versuche von De Koninck und Lecrenier.)

Ueber die Reaction der Cuprisalze mit Bromwasserstoff und Kaliumbromid vergl. G. Denigès: *C. r.* **108** (1889), 568; *Bull. Soc. ch.* [3] **11** (1894), 1024; P. Sabatier: das. S. 683.

[2]) De Koninck: nicht veröffentlichte Versuche; siehe auch Th. Kliche: *Arch. der Pharm.* **228** (1890), 374.

[3]) Nach Pelouze (*Ann. de ch. et de phys.* [3] **16** (1846), 417) entsteht durch Natriumsulfid in der Wärme Oxysulfid. Th. Kliche (l. cit.; *B.* **23** (1890), 2859) hat nachgewiesen, dass der Niederschlag ein Gemisch von CuS und Cu_2S ist.

In Ammoniumsulfid ist das Cuprisulfid etwas löslich; genügend verdünnte Lösungen der Sulfide der fixen Alkalien nehmen nur Spuren davon auf, concentrirte dagegen bemerkenswerthe Mengen[1]).

5*. Setzt man Ammoniak in sehr geringer Menge zu einer Cuprilösung, so entsteht ein grünblauer Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse des Reagens sehr leicht löslich ist. Die so erhaltene Lösung zeichnet sich durch ein intensives Blau aus (vergl. § 681, Nr. 5).

Diese Reaction ist ausnehmend empfindlich; die Blaufärbung tritt noch mit grosser Deutlichkeit auf, wenn man Ammoniak zu einer Cuprilösung setzt, welche so verdünnt ist, dass sie für sich vollkommen farblos erscheint.

Der Farbenton der ammoniakalischen Cuprilösung ändert sich mit der Menge des Ammoniaks und mit der Natur des angewandten Salzes.

Auf Zusatz von Kaliumcyanid verschwindet die Farbe, indem sich lösliches Cupro-Kalium-Cyanid bildet. Die Reaction ist sehr complicirt und die entstehenden Producte können sich mit den Versuchsbedingungen ändern[2]).

In dieser Cyanidlösung entsteht durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag von Cuprisulfid (siehe Nr. 3).

Mercuricyanid wirkt nicht in der gleichen Weise wie die Alkalicyanide[3]).

6*. Durch die Hydrate der fixen Alkalien entsteht ein voluminöser hellblauer Niederschlag von Cuprihydrat:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4.$$

Erhitzt man ihn in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali, so wird er schwarz, indem er in das Oxyd CuO übergeht.

Die Gegenwart von Alkalitartrat (z. B. von Seignettesalz) hindert die Bildung des Niederschlages durch Alkalien; die alkalische Lösung ist lebhaft und ziemlich dunkelblau gefärbt, sie wird ebenso wie die ammoniakalische Lösung durch Kaliumcyanid entfärbt.

In sehr concentrirter, überschüssiger Kali- oder Natron-Lauge ist Cuprioxyd mit intensiver blauer Farbe etwas löslich, selbst wenn die Lauge ganz frei von organischen Substanzen ist[4]).

7. Die Carbonate der fixen Alkalien geben einen hellgrünen Niederschlag von basischem Cupricarbonat:

$$2\,CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Cu_2(OH)_2CO_3 + 2\,Na_2SO_4 + CO_2.$$

Dieser Niederschlag ist in Ammoniak löslich.

---

[1]) Ditte: *C. r.* **98** (1884), 1429.

[2]) Ueber die Reaction zwischen Kaliumcyanid und ammoniakalischem Cuprichlorid vergl. E. Fleurant: *C. r.* **114** (1892), 1060.

[3]) R. Varet: *C. r.* **107** (1888), 1001.

[4]) Diese Thatsache wurde zuerst von Ruelle um das Jahr 1740, später von anderen Forschern beobachtet, von Berzelius aber bestritten. Sie fand Bestätigung durch Rivot, Beudant und Daguin (*Ann. d. M.* [5] **4** (1853), 221), und neuerdings durch De Koninck (nicht veröffentlicht).

8. Ammoniumcarbonat ruft denselben Niederschlag hervor; ein Ueberschuss des Reagens löst ihn zu einer dunkelblauen Flüssigkeit (vergl. § 681, Nr. 6).

9. Kalium-Ferrocyanid giebt mit neutralen oder sauren Lösungen, selbst bei grosser Verdünnung, einen braunvioletten Niederschlag von Cupri-Kalium-Ferrocyanid, selbst bei Anwesenheit eines Ueberschusses von Kupfersalz[1]):

$$K_8Fe_2Cy_{12} + 3\,CuCl_2 = K_2Cu_3Fe_2Cy_{12} + 6\,KCl.$$

In sehr stark verdünnten Lösungen erhält man nur eine in Violett gehende Färbung. Das Cupri-Kalium-Ferrocyanid ist in Ammoniak löslich; durch die Hydrate der fixen Alkalien wird es, unter Fällung von Cuprihydrat, zersetzt.

10. Setzt man zu einer neutralen oder schwach sauren Cuprilösung Natriumhyposulfit, so entfärbt sie sich, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Cupro-Natrium-Hyposulfit; dann trübt sie sich und schliesslich erhält man, besonders beim Erwärmen, einen blauschwarzen Niederschlag von Cuprosulfid, gemischt mit reichlichen Mengen von Schwefel.

11. Versetzt man die Lösungen der Cupri-Alkali-Tartrate (Nr. 6) mit Glykose oder Milchzucker, so trüben sie sich beim Erwärmen und geben einen gelben Niederschlag von Cuprohydrat, welcher sich schnell in schön roth gefärbtes Cuprooxyd umwandelt (siehe § 895, Nr. 6). Ueberschuss von Zucker ist zu vermeiden, sonst wird der Niederschlag schmutzig braun.

12. Auch Hydroxylamin reducirt die alkalischen Cuprilösungen:

$$4\,CuO + 2\,NH_2OH = 2\,Cu_2O + 3\,H_2O + N_2O.$$

13. Kaliumsulfocyanid giebt in concentrirten Cuprilösungen einen wenig beständigen schwarzen Niederschlag von Cuprisulfocyanid:

$$2\,KCyS + CuSO_4 = Cu(CyS)_2 + K_2SO_4.$$

Hatte man vor dem Reagens zu der Cuprilösung schweflige Säure zugesetzt, so wirkt dieselbe reducirend und unter diesen Umständen bewirkt Kaliumsulfocyanid einen weissen Niederschlag von Cuprosulfocyanid:

$$2\,KCyS + 2\,CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2(CyS)_2 + 2\,KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Dieser Niederschlag ist in Wasser und in verdünnten Säuren ganz unlöslich.

14. Kaliumjodid giebt, in Gegenwart eines Reductionsmittels (schweflige Säure), mit Cuprilösungen einen weissen Niederschlag von Cuprojodid:

$$2\,KJ + 2\,CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2J_2 + 2\,KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Fehlt das Reductionsmittel, so wirkt das Kaliumjodid selbst als solches: es bildet sich ein weisser Niederschlag von Cuprojodid und

---

[1]) F. Reindel: *J. prakt. Ch.* **103** (1868), 166.

Jod, welches letztere die Flüssigkeit braun färbt. Der Verlauf der Reaction ist folgender. Zunächst findet die einfache Umsetzung

$$CuSO_4 + 2KJ = CuJ_2 + K_2SO_4$$

statt; dann zersetzt sich das unbeständige Cuprijodid:

$$2CuJ_2 = Cu_2J_2 + 2J.$$

Das Cuprojodid ist in einem Ueberschusse einer concentrirten Lösung von Kaliumjodid löslich.

Cuprichlorid und -bromid, sowie Cuprisalze in Gegenwart von Alkalichlorid oder -bromid werden von schwefliger Säure, besonders in der Wärme, ebenfalls reducirt.

15*. Ein blankes Stück Eisen (ein Messer, eine Nadel u. dergl.), in eine Cuprilösung getaucht, fällt daraus Kupfer in Form eines glänzenden und fest haftenden rothen Ueberzuges.

Zink, Cadmium, Magnesium wirken wie Eisen, nur ist das abgeschiedene Kupfer schwammig und haftet nicht an dem Fällungsmittel.

Befindet sich die Cuprilösung in einer Platinschale, so schlägt sich das Kupfer zum grössten Theile auf dem Platin als rother, fest haftender Ueberzug nieder; es findet unter dem Einflusse eines aus dem Platin und dem anderen Metalle gebildeten galvanischen Elementes ein elektrolytischer Vorgang statt.

16*. Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle oder am Kohlenstäbchen (§ 196) im Reductionsfeuer werden die Cupriverbindungen reducirt; man erhält ein Kügelchen metallischen Kupfers, welches an seiner Farbe, Dehnbarkeit und Oxydirbarkeit leicht zu erkennen ist. Es bildet sich kein Beschlag, weil das Kupfer nicht flüchtig ist.

17*. Mit Salzsäure befeuchtet und in die nicht leuchtende Flamme gehalten, färben Cupriverbindungen die letztere in Folge von Verflüchtigung von Cuprichlorid grün (siehe § 178).

18*. Mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen, geben Kupferverbindungen im oxydirenden Feuer eine in der Hitze grüne Perle; beim Erkalten wird dieselbe, wenn das Kupfer nicht in sehr grossen Mengen vorhanden ist, blau oder blaugrün, sonst dunkelgrün. Im Reductionsfeuer wird die Perle in der Hitze farblos und bleibt auch so bei schnellem Abkühlen. Lässt man langsam erkalten, oder erwärmt man nach schnellem Abkühlen wieder langsam, so wird die Perle blutroth, ohne undurchsichtig zu werden, oder sie wird ziegelroth und trübe.

Diese auffallende Erscheinung rührt zweifellos daher, dass in der geschmolzenen Perle ein Cuprosalz gelöst ist, welches wie andere Cuprosalze farblos ist; dieses Salz wird bei einer niedrigeren Temperatur zersetzt und giebt rothes, schmelzbares und krystallisirbares Cuprooxyd. Ein schnelles Erstarren der Perle lässt dem Cuprosalze keine Zeit zur Zersetzung: die Perle bleibt daher farblos. Ein weniger schnelles Erstarren ermöglicht eine Ausscheidung von Cuprooxyd, aber nicht den Uebergang in den krystallinischen Zustand: die Perle wird roth, bleibt

aber durchsichtig. Ein langsames Erkalten endlich ermöglicht ein Krystallisiren des Cuprooxydes: die Perle wird ebenfalls roth, aber gleichzeitig trübe.

Der Zusatz einer Zinnverbindung zu der Kupferperle lässt die soeben beschriebene Erscheinung sehr deutlich erkennen, während sie ohne jenen Zusatz nur sehr schwer hervorgerufen werden kann. Die Wirkung des Zinns hierbei ist noch nicht aufgeklärt[1]).

Bestimmung des Kupfers.

A. Durch Wägung.

897. I. **Durch Alkalihydrate.** Die Cuprilösung, welche von Ammoniak und jeder Spur organischer Substanzen frei sein muss, wird mit einer Lösung von reinem Natronhydrat oder Kalihydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann gekocht, bis der anfangs bläuliche und flockige Niederschlag schwarz und körnig geworden ist und sich schnell absetzt. Man nimmt die Fällung in einer Porzellanschale oder noch besser in einer Platinschale vor.

Der Niederschlag wird zwei- oder dreimal durch Decantiren ausgewaschen, wobei man nach jedem Wasserzusatze aufkocht; schliesslich vollendet man das Auswaschen mit heissem Wasser auf dem Filter, bis das Waschwasser beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlässt.

Man kann den Niederschlag, ohne ihn vom Filter zu trennen, erhitzen, thut aber gut, nach dem vollständigen Veraschen des Filters die Masse mit etwas Salpetersäure zu befeuchten, zu trocknen und allmählich auf Rothglühen zu bringen. Das so erhaltene Cuprioxyd wird gewogen.

Der Zusatz von Salpetersäure bezweckt, die geringen Mengen Kupfer, welche beim Veraschen des Filters zu Metall oder zu Oxydul reducirt sein können, wieder in Oxyd überzuführen.

Das auf diese Weise erhaltene Oxyd enthält stets, auch nach sorgfältigem Auswaschen, geringe Mengen Alkali, welche sich jetzt durch heisses Wasser leicht und vollständig entfernen lassen. Dieses nachträgliche Auswaschen des geglühten Niederschlages, welchem man die gleiche Behandlung, wie oben angegeben wurde, folgen lässt, darf bei erheblichen Kupfermengen nie unterbleiben.

Statt das Oxyd als solches zu wägen, kann man es auch in einem Rose'schen Tiegel oder in einem Glasrohre (§ 903) durch Erhitzen in einem Strome von reinem Wasserstoff zu Metall reduciren und dieses wägen. Die Reduction gelingt sehr leicht bei verhältnissmässig wenig hoher Temperatur.

Es ist die Behauptung aufgestellt[2]), dass grosse Mengen von Alkalinitraten die vollständige Fällung des Kupfers nach dem beschriebenen Verfahren hindern. Die Beobachtung bedarf jedoch der Bestätigung.

[1]) Man beobachtet dieselben Erscheinungen bei der Fabrikation von Gläsern, welche durch Kupferoxyde gefärbt werden (Kupferrubin und Aventurin).

[2]) Clowes und Coleman: *Quant. chem. analysis*, 2. Aufl., S. 75.

Manche käufliche Alkalihydrate enthalten organische Substanzen in solchen Mengen, dass durch sie die vollständige Fällung des Kupfers gehindert werden kann. Kommt dieser Fall vor, so muss man das Filtrat vom Niederschlage mit Salzsäure ansäuern, aufkochen und in dasselbe einen Strom von Schwefelwasserstoff leiten. Die geringe Menge Sulfid, welche man so nachträglich erhält, sammelt man auf einem Filter und führt sie durch Rösten bei hoher Temperatur in Oxyd über, welches man entweder für sich oder mit der Hauptmenge wägt (siehe § 899).

Wahrscheinlich würde man diese geringen Mengen leichter gewinnen können, wenn man sie aus dem alkalischen Filtrate durch etwas Glykose oder Milchzucker oder Hydroxylamin fällt (siehe § 903).

898. II. **Durch Alkalicarbonate.** Die Anwendung der Alkalihydrate als Fällungsmittel giebt stets der Besorgniss Raum, dass durch sie Verunreinigungen in den Niederschlag eingeführt werden, welche sich nicht immer in einfacher Weise entfernen lassen; es sind das, neben Kieselsäure, hauptsächlich Oxyde des Eisens und des Aluminiums. Absolute Garantie für Reinheit bietet dagegen das Natriumcarbonat. Nach H. Rose[1]) soll dieses Reagens die Cuprisalze nicht vollständig fällen. Diese Angabe ist leicht erklärlich, wenn die Fällung in der Kälte geschieht. Denn das sich bildende Alkalibicarbonat ist im Stande, Cupricarbonat in Lösung zu halten. Die Fällung gelingt aber nach W. Gibbs[2]) durchaus, falls die Kupferlösung genügend verdünnt ist (1 gr Metall in 1 Liter), wenn man das Fällungsmittel in nur geringem Ueberschusse anwendet und die Lösung sodann längere Zeit, etwa $^1/_2$ Stunde, im Sieden erhält. Das anfangs ausgeschiedene blaugrüne Carbonat geht unter diesen Umständen in Oxyd über, wird schwarz und feinkörnig. Dieser Niederschlag ist ganz frei von Alkali.

Dummington[3]) befördert die Bildung von schwarzem, sich gut absetzendem Cuprioxyde dadurch, dass er, nachdem die Lösung bei Siedehitze einen geringen Ueberschuss von Natriumcarbonat erhalten hat, eine sehr geringe Menge einer verdünnten Alkalilösung zusetzt.

899. III. **Durch Schwefelwasserstoff.** Die mit Salzsäure angesäuerte Kupferlösung, welche das Metall als Sulfat, oder, besser, als Chlorid enthalten und frei von Nitraten sein muss, wird zum lebhaften Sieden erhitzt und gleichzeitig mit einem Strome von Schwefelwasserstoff behandelt, welchen man am Boden des Gefässes eintreten lässt. Die Einwirkung dieses Reagens muss so lange fortgesetzt werden, bis nicht allein die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos[4]) geworden ist, sondern bis man sieht, dass die nach kurzem Absitzen geklärte Flüssigkeit durch einige Blasen von Schwefelwasserstoff, welche man von Neuem eintreten lässt, nicht die geringste Trübung erleidet.

[1]) Rose-Finkener: *Handb. d. anal. Ch.* II, 175.

[2]) *Sill. Am. J.* [2] **44** (1867), 213; *Z. anal. Ch.* **7** (1868), 258.

[3]) *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 252.

[4]) In Gegenwart von Salzsäure entsteht Cuprochlorid (§ 896, Nr. 3).

Unter diesen Umständen erhält man einen blauschwarzen, schweren Niederschlag, welcher sich an der Luft nicht leicht oxydirt[1]).

Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn schnell mit siedendem Wasser aus. Nach dem Trocknen trennt man ihn möglichst vom Filter, verascht dieses für sich, vereinigt Asche und Niederschlag in einem gewogenen Rose'schen Tiegel (Fig. 173), bestreut das Ganze mit reinem Schwefel und glüht es unter einem Strome von Wasserstoff[2]).

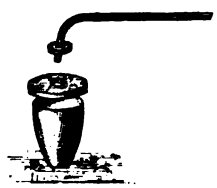


Fig. 173.

Nach Wegscheider[3]) soll man 600 bis 700° nicht überschreiten, weil bei höherer Temperatur etwas Kupfer reducirt wird. Wendet man statt des Wasserstoffes Schwefelwasserstoff an, so wird zwar dieser Fehler vermieden, dafür enthält das Glühproduct leicht etwas zu viel Schwefel.

Befürchtet man, dass durch den Gasstrom vor dem Beginnen des Glühens etwas von dem Niederschlage verstäubt werden könnte, so erhitzt man nach dem Zusatze von Schwefel ganz gelinde, bis dieser schmilzt und mit dem Niederschlage eine gesinterte Masse bildet, und lässt erst erkalten, bevor man das Gas zuleitet.

Das Product, welches man durch das Glühen erhält, ist Cuprosulfid, Cu_2S, und wird gewogen.

Die Anwendung des Rose'schen Tiegels ist mit Umständen verknüpft und das Arbeiten mit ihm ist zeitraubend. Man hat deshalb versucht, diese Art des Glühens durch Rösten bei zuletzt hoch gesteigerter Temperatur zu ersetzen, um das Sulfid in Oxyd überzuführen. Nach eigenen Erfahrungen[4]) gelingt die Ueberführung durchaus gut, wenn man das Rösten bei möglichst niedriger Temperatur beginnt, um ein Schmelzen des Sulfides zu hindern, und es bei möglichst hoher Temperatur, bei welcher etwa entstandenes Sulfat zersetzt wird, beendet. Lebhafte Luftzuführung begünstigt den Process[5]). Gegenüber der Bestimmung als Sulfid hat das Verfahren den weiteren Vorzug, dass man das Filter nicht für sich einzuäschern braucht[6]). An sich ist diese Zwischenoperation auch für die Bestimmung des Kupfers als Sulfid nicht erforderlich; denn das etwa entstandene Oxyd oder Sulfat wird durch den zugesetzten Schwefel sehr leicht in Sulfid übergeführt; aber die hohe und schlanke Form, welche die Rose'schen Tiegel gewöhnlich haben, ist wenig geeignet, um die letzten Reste von Filterkohle schnell vollständig zu verbrennen.

[1]) F. Mohr: *Sitzb. d. k. bayer. Akad.* **1** (1864), 79.

[2]) Brunner: *Pogg. Ann.* III, Suppl. (1851), 289; Rivot: *C. r.* **38** (1854), 868; Rose: *Pogg. Ann.* **110** (1860), 120.

[3]) *Ch.-Z.* **17** (1893), 759.

[4]) Meineke: nicht veröffentlichte Versuche.

[5]) Walther Hempel: *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 407; Nissenson und Neumann: *Ch.-Z.* **19** (1895), 1591.

[6]) Holthoff: *Z. anal. Ch.* **28** (1889), 680.

Nach F. W. Schmidt[1]) lässt sich die Ueberführung des Sulfides in Oxyd durch Zusatz von Mercuricyanid in ammoniakalischer Lösung begünstigen (vergl. § 578).

E. Ulrici[2]) glüht das Kupfersulfid, nachdem er das Filter für sich verascht hat, in bedecktem Porzellantiegel, welchen er von Zeit zu Zeit vom Feuer nimmt und auf wenige Secunden öffnet. Durch diese Behandlung soll eine Verbindung $Cu_2S + CuO$ entstehen. Zweifellos bildet sich aber gleichzeitig sehr leicht etwas Sulfat[3]). Dadurch verliert das Verfahren natürlich seinen Werth.

899a. IV. **Durch Thioessigsäure.** Setzt man Thioessigsäure oder Ammonium-Thioacetat zu einer kalten Kupferlösung, so wird zunächst das vorhandene Cuprisalz in Cuprosalz übergeführt und dieses als braungraues Cupro-Thioacetat gefällt. Beim Erwärmen geht der Niederschlag in Cuprosulfid über. Dieses wird sofort gefällt, wenn die Kupferlösung heiss war (vergl. Bd. II, S. 2, Fussnote 4).

900. V. **Durch Natriumhyposulfit.** Setzt man zu einer heissen Kupferlösung, welche freie Schwefelsäure oder Salzsäure enthalten darf, aber frei von Nitraten sein muss, Natriumhyposulfit, so tritt zunächst Entfärbung ein; dann scheidet sich ein bräunlicher Niederschlag ab, welcher bei fortgesetztem Erhalten der Flüssigkeit nahe am Siedepunkte und auf weiteren Zusatz des Reagens schwarz wird. Man fährt nun vorsichtig mit dem Zusatze des Reagens fort, bis sich ein Ueberschuss desselben durch eine milchige Abscheidung von Schwefel zu erkennen giebt, und erhält im Kochen, bis sich der Niederschlag (ein Gemisch von Cuprosulfid und Schwefel) zusammengeballt hat und die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint.

Der Niederschlag kann sofort filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen werden, was ausserordentlich leicht, und ohne dass man eine Oxydation zu fürchten hat, von statten geht. Er wird wie der durch Schwefelwasserstoff erhaltene weiter behandelt, d. h. entweder in reines Sulfid durch Glühen unter Wasserstoff oder in Oxyd durch Rösten übergeführt.

Dieses Verfahren ist in hohem Grade zu empfehlen, um so mehr als das Natriumhyposulfit ein Mittel zur Scheidung des Kupfers von manchen Metallen bildet, welche durch Schwefelwasserstoff mit ihm gefällt würden.

901. VI. **Durch Kalium- oder Ammonium-Sulfocyanid und schweflige Säure**[4]). Die neutrale oder schwach saure, von Nitraten freie Lösung wird mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure versetzt;

---

[1]) *B.* **27** (1894), 225.

[2]) *J. prakt. Ch.* **107** (1869), 110.

[3]) Busse: *Z. anal. Ch.* **17** (1878), 55. — Ich habe ebenfalls nur ungünstige Resultate erhalten. (Meineke.)

[4]) Rivot: *C. r.* **38** (1854), 868; Busse: *Z. anal. Ch.* **17** (1878), 55.

dann fügt man nach und nach eine Lösung von Alkali-Sulfocyanid hinzu, bis die Bildung eines weisslichen Niederschlages von Cupro-Sulfocyanid aufgehört hat.

Der Niederschlag kann in zweierlei Weise weiter behandelt werden:

1. Er kann auf einem tarirten Filter gewogen werden. Der auf dem tarirten Filter gesammelte Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und, nachdem er 12 Stunden lang bei 105 bis 110° getrocknet ist, gewogen.

2. Er kann in Sulfid übergeführt werden. Der Niederschlag wird geröstet, bis die Cyanverbindung vollständig zerstört ist; das Product wird, mit Schwefel gemischt, in einem Rose'schen Tiegel unter Wasserstoff geglüht und giebt alsdann Cuprosulfid (siehe § 899).

901a. VII. **Durch Ammonium-Dithiocarbaminat**[1]). Aus einer heissen, schwach sauren Lösung von Cuprisulfat oder Cuprichlorid, welche frei von Nitraten sein muss, wird durch Ammonium-Dithiocarbaminat das entsprechende Cuprisalz gefällt. Der gelbe Niederschlag setzt sich nach kurzem Kochen gut ab, wird von verdünnten Säuren, ausser Salpetersäure, nicht zersetzt, verändert sich nicht an der Luft und kann mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Durch Glühen mit Schwefel unter Wasserstoff wird er in Cuprosulfid übergeführt und dieses wird gewogen.

902. VIII. **Durch Kaliumjodid oder Jodwasserstoffsäure und schweflige Säure**[2]). Das Verfahren ist dem unter Nr. VI (§ 901) angegebenen Verfahren analog; man erhält einen Niederschlag von Cuprojodid, welchen man auf einem bei 100° tarirten Filter wägen kann.

F. E. Browning[3]) behandelt die Lösung des als Sulfat vorhandenen Kupfers mit Kaliumjodid allein, verjagt das freie Jod durch Abdampfen und nimmt mit Wasser auf.

903. IX. **Durch Fällung als Cuprooxyd.** Wir beschreiben das Verfahren so, wie es seit langer Zeit, nach Angabe von J. S. Stas, in der Münze zu Brüssel bei der Analyse von Münzlegirungen, welche aus Nickel und Kupfer hergestellt sind, angewandt wird[4]).

Man nimmt 1 gr der Legirung, also ungefähr 0,75 gr Kupfer, in Arbeit. Die Lösung, welche das Kupfer als Chlorid enthält und ein Volumen von etwa 100 cc einnimmt, wird mit Kalihydrat neutralisirt; dann löst man in ihr 4 gr neutrales Natriumtartrat, $Na_2C_4H_4O_6$, $2H_2O$, und rührt um, bis sich ein bläulicher Niederschlag von Cupritartrat bildet. Nun setzt man nach und nach Kalilauge zu, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fügt man weiter etwa die doppelte Menge Kalilauge nach.

[1]) J. Klein: *Repert. d. anal. Ch.* **7** (1887), 629 u. 645.

[2]) Pisani: *C. r.* **47** (1858), 294.

[3]) *Sill. Am. J.* [3] **46** (1893), 280.

[4]) Das Verfahren ist wenig bekannt und unseres Wissens in seinen Einzelheiten nicht beschrieben. Vergl. auch Nihoul: *Ch.-Z.* **17** (1893), 500, und **18** (1894), 881.

In diese alkalische Lösung giesst man eine Lösung von 0,75 gr Milchzucker und erwärmt auf 60 bis 70°, bis das Kupfer vollständig gefällt ist.

Der rothe Niederschlag, Cuprooxyd, wird schnell mit heissem Wasser decantirend ausgewaschen. Die Waschwasser lässt man zwei Filter, welche über einander in zwei Trichtern angebracht sind, passiren. Diese Vorsicht ist nöthig, denn in Folge der feinen Vertheilung des Niederschlages würden ohne sie merkenswerthe Spuren verloren gehen.

Filtration und Auswaschen dürfen nicht unterbrochen werden, damit nicht eine Oxydation des Cuprooxydes durch die Luft eintritt, welche ein Lösen durch die alkalische Tartratlösung zur Folge haben würde.

Nach beendetem Auswaschen trocknet man den Niederschlag, entfernt ihn möglichst von dem Filter, welches die Hauptmenge enthält, und verascht beide Filter. Asche und Niederschlag führt man dann mit Hülfe einer Rinne aus Glanzpapier in ein gewogenes, schwer schmelzbares Glasrohr von etwa 150 mm Länge und 12 mm innerem Durchmesser über, welches auf einer Seite, wie die Fig. 174 angiebt, ausgezogen ist.

Dieses Rohr legt man nun in einen Halter und erwärmt es durch einen Brenner, welchen man mit der Hand unter ihm her führt, während man gleichzeitig durch einen Kautschukschlauch, welcher über das ausgezogene Ende gezogen ist, Luft durch den kleinen Apparat saugt. Diese Operation hat den Zweck, die organische Substanz, welche der Niederschlag in merklicher Menge zurückhält, zu verbrennen. Nach erfolgter Oxydation leitet man durch den Apparat einen Strom reinen und trockenen Wasserstoffes und erwärmt wieder, bis das Oxyd vollständig zu Metall reducirt worden ist.

Fig. 174.

Das reducirte Metall schüttet man nun auf ein kleines Filter und wäscht es mit heissem Wasser aus, um das Alkali, welches von dem Oxyde zurückgehalten war, zu entfernen. Nach dem Trocknen und Einäschern des neuen Filters bringt man Kupfer und Asche in das tarirte Glasrohr zurück, erhitzt zuerst wieder unter Luftzutritt, dann in einem Wasserstoffstrome und lässt jetzt unter letzterem vollständig erkalten. Schliesslich bringt man das Rohr und seinen Inhalt auf die Waage.

Wir haben das Verfahren in seinen Einzelheiten, mit welchen es in dem Laboratorium der Brüsseler Münze für die genannten Bestimmungen ausgeführt wird, beschrieben. Im laufenden Betriebe würde man manche Vereinfachungen einführen können; so könnte man namentlich das Oxyd, statt es zu reduciren, durch Rösten vollständig in Cuprioxyd überführen und in diesem Falle einen Gooch'schen Tiegel, welcher eine dicke Asbestlage enthalten müsste, mit Saugvorrichtung anwenden.

904. X. **Durch unterphosphorige Säure**[1]). Das Verfahren ist

[1]) *Z. anal. Ch.* **7** (1868), 256; vergl. auch F. Mawrow und W. Muthmann: *Z. anorg. Ch.* **11** (1896), 268.

von Gibbs auf Grund der Beobachtung von A. Wurtz, dass aus Lösungen von Cuprisalzen durch unterphosphorige Säure Kupferwasserstoff Cu_2H_2 als rothbrauner Niederschlag vollständig gefällt wird, ausgearbeitet worden. Die Fällung wird ausgeführt, indem man zu der schwach sauren Lösung ein Alkalihypophosphit setzt und auf 80 bis 90° erwärmt; sie ist vollständig, wenn die Lösung nur Sulfate enthält. Da der Kupferwasserstoff schon bei 60° in Kupfer und Wasserstoff zerfällt, kann er durch mässiges Erhitzen in einem Wasserstoffstrome leicht in metallisches Kupfer übergeführt werden.

Wir beschränken uns auf diese kurzen Angaben, weil das Verfahren, obwohl es den Vorzug hat, dass es in Gegenwart von Sulfaten des Eisens, Mangans, Nickels und Zinks anwendbar ist, doch wenig Eingang gefunden hat, und weil es wohl noch genauerer Prüfung auf seine Zuverlässigkeit bedarf.

905. XI. **Durch den Gewichtsverlust eines Kupferbleches.** Bringt man einen Streifen von reinem Kupferblech in eine Lösung, welche das Kupfer als Cuprichlorid enthält, so wird dieses zu Cuprochlorid reducirt und das Kupferblech verliert eine dem zu bestimmenden Metalle gleiche Menge:

$$CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2.$$

Dieses Verfahren, welches dem Fuchs'schen Verfahren zur Bestimmung des Eisens (§ 581) nachgebildet ist, wurde von Runge in saurer und von Levol in ammoniakalischer Lösung angewandt; die Resultate sind nicht befriedigend. Wir erwähnen das Verfahren nur aus theoretischem Interesse.

906. XII. **Durch Zink**[1]) **oder Cadmium**[2]) **(die sog. schwedische Probe).** Das Verfahren hat den Vorzug, von keinem der gewöhnlichen Begleiter des Kupfers in seinen Erzen, ausser von Silber, Arsen und Antimon, beeinträchtigt zu werden. Wir werden unten angeben, wie diese Metalle unschädlich gemacht werden können. Wir bemerken hier nur hinsichtlich des Bleies, welches ein häufiger Begleiter des Kupfers in den Erzen ist, dass dieses durch Umwandlung der Metalle in Sulfate leicht geschieden werden kann. Eine Sulfatlösung, welche man in dieser Weise erhält, ist für das Verfahren überhaupt die geeignetste.

Man behandelt die, eventuell durch Filtration geklärte, Sulfatlösung, welche nicht zu viel freie Säure enthalten darf, am besten in einer Platinschale mit einem blanken Stücke Zink oder Cadmium. Letzteres Metall ist vorzuziehen, weil es weniger stürmisch als ersteres aufgelöst wird, fast keine Entwickelung von Wasser-

[1]) Pfaff: *Handb. d. anal. Ch.*, 1. Ausg. (Altona 1822), S. 269; 2. Ausg. (1825), S. 294. Unter den späteren zahlreichen Litteraturangaben ist vorzugsweise zu verweisen auf F. Mohr: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 143.

[2]) A. Classen: *J. prakt. Ch.* **96** (1865), 259.

stoff veranlasst, sondern vielmehr direct durch Substitution wirkt und einen am Platin stärker haftenden Niederschlag giebt[1]). Ist die Kupferlösung nicht zu concentrirt und angemessen sauer, so lagert sich fast alles Kupfer, durch einen elektrolytischen Vorgang, als zusammenhängender Niederschlag auf der Platinschale ab.

Nach beendeter Fällung decantirt man vorsichtig die klare Lösung, ersetzt sie schnell durch kochendes (luftfreies) Wasser, nimmt das ungelöste Zink oder Cadmium heraus und reinigt es von anhaftendem Kupfer durch vorsichtiges Reiben zwischen den Fingern und Abspritzen mit frisch ausgekochtem Wasser. Das decantirende Auswaschen wiederholt man bis zum Aufhören der sauren Reaction, dann wäscht man mit Alkohol nach, trocknet schnell in einem Luftbade und wägt.

Die Waschwasser und den Alkohol fängt man zur Vorsicht in einem Becherglase auf. Sollten Kupfertheilchen mit übergegangen sein, so setzen sich diese zu Boden und es kann die überstehende Flüssigkeit zum grössten Theile von ihnen abgegossen werden; nachdem das geschehen, sammelt man sie auf einem kleinen Filter. Dieses verascht man in einem gewogenen Porzellantiegel. Man befeuchtet dann die Asche mit etwas Salpetersäure und verjagt den Säureüberschuss. Durch Glühen erhält man die geringe Menge Kupfer, um welche es sich stets nur handeln kann, als Cuprioxyd, welches man wägt.

Enthält die zu analysirende Substanz so viel Silber, dass es für die Kupferbestimmung beachtet werden muss, so ist dieses durch einen vorsichtigen Zusatz von sehr verdünnter Salzsäure aus der Lösung zu entfernen, bevor diese, wie es gewöhnlich erforderlich ist, von anderen ungelösten Stoffen durch Filtration getrennt ist.

Umständlicher ist die Entfernung von Arsen und Antimon. Ersteres kann durch Rösten der Substanz unter Zusatz von Kohle verflüchtigt werden. Antimon bleibt nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure, behufs Ueberführung der Metalle in Sulfate, zum grössten Theile in in Wasser unlöslichem Zustande zurück. Sehr beträchtliche Mengen von Antimon erfordern aber complicirtere Verfahren, z. B. Schmelzen des Rückstandes nach dem Abrauchen der Schwefelsäure mit Kalihydrat in einem Silbertiegel und Auslaugen des entstandenen Kalium-Antimoniates mit Wasser; in dem jetzt verbliebenen Rückstand wird das Cuprioxyd mit Schwefelsäure zur Fällung vorbereitet.

Enthält die zu fällende Lösung Arsen oder Antimon, so besitzt der Kupferniederschlag nicht die diesem Metalle eigenthümliche rothe Farbe, sondern hat ein mehr oder weniger schmutziges, selbst schwarzes Aussehen.

Dieses in seinen wesentlichsten Punkten beschriebene Verfahren war lange Zeit auf den Kupferhütten in vorwiegender Anwendung, nachdem

[1]) Auch Magnesium ist als Fällungsmittel vorgeschlagen: A. Villiers und F. Borg: *C. r.* **116** (1893), 1524. Ebenso Aluminium: Low: *Ch. Centrlbl.* **64** (1895), II, 64.

man die früher üblichen dokimastischen Verfahren auf trockenem Wege, welche wir später kurz besprechen werden, als den Ansprüchen der Zeit nicht mehr entsprechend erkannt hatte, und bevor die elektrolytischen Verfahren, welche wir in dem folgenden Paragraphen beschreiben werden, in der jetzt üblichen Weise ausgebildet worden waren.

908. Bestimmung durch Elektrolyse. Kein Metall lässt sich auf elektrolytischem Wege so leicht mit grösster quantitativer Sicherheit abscheiden, wie das Kupfer. An ihm gelangte die elektrolytische Methode zuerst zu allgemeiner Anwendung.

Bereits im Jahre 1850 bediente sich Gaultier de Claubry[1]) des elektrischen Stromes zum toxikologischen Nachweise von Kupfer und anderen Metallen, und 1860 empfahl Bloxam[2]) dieses physikalische Hülfsmittel zu dem gleichen Zwecke. Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers wurde aber zuerst von Wolcott Gibbs im Jahre 1864 vorgeschlagen[3]), dessen Mittheilung auch kurze Angaben über die elektrolytische Fällung des Nickels enthält. Er bediente sich Bunsen'scher Elemente. Um dieselbe Zeit hatte sich bereits Luckow[4]) mit der quantitativen „Elektro-Metall-Analyse" befasst. Dadurch, dass er die zwar schwächere Ströme liefernden, aber durch Constanz sich auszeichnenden Meidinger'schen Elemente benutzte, fand sein Verfahren ausgedehnte Anwendung und wurde schliesslich in dem Laboratorium der Mansfelder Kupferschiefer bauenden Gewerkschaft[5]) zu dem heutigen Grade der Vollkommenheit ausgebildet.

909. XIII. **Durch Elektrolyse in salpetersaurer Lösung**[6]). Es ist dieses das von Luckow angegebene Verfahren. Die Elektrolyse ist auf Kupferchloridlösungen und in Anwesenheit freier Salzsäure nicht anwendbar; statt eines reinen metallischen Ueberzuges erhält man an der negativen Elektrode einen schmutzig gefärbten, Chlor enthaltenden Niederschlag, während an der positiven Elektrode Chlor gasförmig entweicht. Elektrolysirt man eine Lösung von Cuprisulfat, welche freie Schwefelsäure enthält, so gelingt es zwar, das Kupfer vollständig auszufällen, aber die letzten Mengen erfordern sehr lange Zeit zur Abscheidung.

Bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung des Stromes hat man auch eine schliessliche Bildung von Sulfid beobachtet.

Am schnellsten und am glattesten verläuft die elektrolytische Fällung

---

[1]) *J. de Pharm.* [3] **17**, 125.

[2]) *Ch. Soc. Quart. J.* **13**, 12.

[3]) *Z. anal. Ch.* **3** (1864), 334; *Sill. Am. J.* [2] **39**, 58.

[4]) *Dingl.* **177** (1865), 231 u. 296, u. **178**, 42.

[5]) *Z. anal. Ch.* **8** (1869), 1, u. **11** (1872), 1.

[6]) Die Litteratur ist sehr reichhaltig geworden. Wir verweisen ausser den in Fussnote 4 u. 5 angegebenen Stellen vorzugsweise auf: Luckow: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 1 ff.; von Miller und Kiliani: op. cit., S. 207; Ohl: *B.- u. H. Z.* **1880**, S. 104; Riche: *Ann. de ch. et de phys.* [5] **63**, 525; Lecoq de Boisbaudran: *Bull. Soc. Ch.* [2] **7** (1867), 468. Siehe auch Ullgren: *Z. anal. Ch.* **7** (1868), 255 u. 442.

des Kupfers aus salpetersaurer Lösung, welche nur Nitrate enthält. In diesen Zustand lässt sich jedoch das Kupfer auf bequeme Weise nur aus dem Metalle oder seinen Legirungen überführen. Bei der Analyse von Erzen und ihnen ähnlichen Producten wandelt man sämmtliche Metalle in Sulfate um, entfernt den hierzu erforderlichen Ueberschuss von Schwefelsäure möglichst vollständig durch Abrauchen und nimmt den Rückstand mit salpetersäurehaltigem Wasser unter Erwärmen auf. Die Menge der Salpetersäure richtet man am besten so ein, dass die zur Elektrolyse gelangende Flüssigkeit 2 bis 3% ihres Volumens concentrirte Salpetersäure (1,36 spec. Gew.) enthält.

Die, nöthigenfalls filtrirte, Lösung bringt man in ein Becherglas, an welchem ziemlich nahe dem oberen Rande ein als Ueberlauf dienender Ansatz angebracht ist (Fig. 175). Dann setzt man in das Becherglas die Platin-Elektroden ein, welche für geringe Kupfermengen die in Fig. 176, für grössere die in Fig. 177 abgebildeten Formen haben. Als positive Elektrode dient der spiralförmige, starke Platindraht, welcher auf dem Boden des Glases stehen kann, als negative der kurze Cylinder (Fig. 176), bez. der höhere Kegel (Fig. 177), auf welchen sich das Kupfer niederschlägt. Diese Elektroden werden so eingesetzt, dass ihre unteren Ränder von der unteren Spirale einige Millimeter entfernt sind.

Fig. 175.

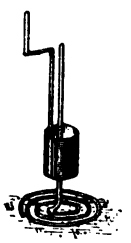


Fig. 176.

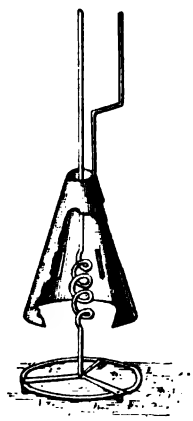


Fig. 177.

Um den an der Innenseite der negativen Elektroden sich entwickelnden Gasen freien Abzug zu gewähren und Nebenreactionen, welche durch Polarisation entstehen, zu verhindern, sind dieselben seitlich aufgeschlitzt. Der Kupferlösung giebt man ein solches Volumen, dass sie nur etwa $^2/_3$ des Cylinders oder Kegels bedeckt.

Nun schliesst man den Strom, und es bedarf der Fortgang der elektrolytischen Abscheidung keiner Beaufsichtigung, wenn man der Constanz der Stromquelle, als welche man Meidinger'sche Elemente in irgend einer Form oder eine Thermosäule u. s. w. benutzen kann, sicher ist. Bei Benutzung starker Ströme regulirt man dieselben auf 0,5 bis 1 Ampère für den Quadratdecimeter Oberfläche. In industriellen Laboratorien pflegt man den Verlauf der Analyse so einzurichten, dass die Fällung über Nacht geschieht.

Glaubt man annehmen zu dürfen, dass die Fällung vollständig ist, so füllt man die Flüssigkeit so weit auf, dass nun von ihr ein einige Millimeter hoher Streifen der blanken Elektrode bedeckt wird. Bleibt dieser Streifen, auch bei weiterer Einwirkung des Stromes von etwa

$^1/_4$ Stunde, frei von jeder Spur eines Kupferniederschlages, so kann man die Analyse als beendet betrachten.

Würde man jetzt den Strom öffnen und die negative Elektrode mit dem Kupferniederschlage herausheben, um sie durch Eintauchen in reines Wasser abzuwaschen, so würde, auch bei schnellster Ausführung dieser Hantirung, etwas Kupfer von der sauren Flüssigkeit wieder aufgelöst werden. Man bewirkt daher das Auswaschen bei geschlossenem Strome in der Weise, dass man durch einen Trichter mit langem Rohre reines Wasser auf den Boden des Becherglases gelangen lässt und durch dasselbe die saure Flüssigkeit verdrängt, welche durch das seitliche Ansatzrohr (Fig. 175) abfliesst; man leitet so lange Wasser zu, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Fängt man letztere auf, so können andere darin enthaltene Stoffe bestimmt werden.

Mit dem Kupfer können unter den beschriebenen Umständen an der negativen Elektrode noch folgende Metalle abgeschieden werden: Gold, Platin, Zinn, Selen, Arsen, Antimon, Silber, Quecksilber, Blei, Cadmium, Wismuth. Je nach den Umständen wird man daher der Elektrolyse geeignete Scheidungsverfahren vorausgehen lassen.

Für gewöhnlich wird man jedoch nur Arsen, Antimon, allenfalls Silber zu berücksichtigen haben, theils wegen des nur selten vorkommenden gemeinschaftlichen Auftretens der übrigen erwähnten Metalle mit dem Kupfer, theils weil sie durch die beschriebene, der Elektrolyse vorausgegangene Behandlung bereits abgeschieden sind.

Sollte Silber in bemerkenswerthen Mengen in der Lösung vorhanden sein, so ist dasselbe durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Salzsäure leicht zu entfernen; in der Regel wird man sogar die Silbermenge annähernd genau kennen, so dass man hiernach den Zusatz einer entsprechend eingestellten Salzsäurelösung bemessen kann.

Arsen, Antimon und Selen scheiden sich erst aus, nachdem alles Kupfer gefällt ist. Bei sorgfältiger Beobachtung ist es möglich, die Elektrolyse abzuschliessen, bevor ein Niederschlag jener Elemente beginnt. Ihre Anwesenheit in oder vielmehr auf dem elektrolytisch gefällten Kupfer giebt sich durch eine dunkle Färbung desselben zu erkennen. Ist diese dunkle Färbung dennoch eingetreten, so verfährt man in folgender Weise[1]). Man wäscht den Niederschlag, genau wie oben beschrieben ist, durch Verdrängen aus, trocknet die herausgenommene Elektrode und glüht sie; dadurch werden Arsen und Selen verflüchtigt, während ein Theil des Antimons zurückbleiben kann. Dann stellt man Alles wieder zusammen, wie es für eine Elektrolyse erforderlich ist, mit dem Unterschiede, dass die Elektrode mit dem Kupferniederschlage die positive ist, und füllt das Becherglas bis zur geeigneten Höhe mit verdünnter Salpetersäure. Das Kupfer, auch der durch das Glühen oxydirte Theil desselben, löst

[1]) Mansfelder Ober-Berg- und Hütten-Direction: *Z. anal. Ch.* **11** (1872), 9.

sich schnell auf, während das Antimon, von welchem stets nur sehr geringe Mengen vorhanden sind, so gut wie gar nicht angegriffen wird und entweder in der Flüssigkeit suspendirt bleibt oder zu Boden sinkt. Nun schaltet man den Strom um, so dass die Kupferelektrode wieder zur negativen wird, und elektrolysirt, wie wir oben angegeben haben. Dieses Verfahren ist aber nur anwendbar, wenn Arsen und Antimon von vornherein in sehr geringen Mengen vorhanden waren; grössere Mengen scheidet man besser vor der Elektrolyse ab.

Um die Abscheidung der besprochenen Metalle zu verhindern, kann man auch die Elektrolyse unterbrechen, bevor alles Kupfer abgeschieden ist, und den in Lösung gebliebenen Rest des Kupfers nach einem anderen Verfahren, z. B. durch Fällung als Sulfid, bestimmen. Man wendet diese umständliche Theilung der Bestimmung z. B. bei der Analyse des Handelskupfers (Werkkupfer) an, um die in der Regel nur in sehr kleinen Mengen vorhandenen verunreinigenden Metalle so zu sagen zu concentriren und ihre Bestimmung, welche in Gegenwart grosser Mengen von Kupfer mit Schwierigkeiten verbunden ist, zu erleichtern.

Eigenthümlich verhält sich das Blei. Während sich dieses Metall unter der Einwirkung des elektrischen Stromes aus einer reinen, neutralen oder auch schwach salpetersauren Lösung theils regulinisch am negativen, theils als Hyperoxyd am positiven Pole abscheidet, schlägt es sich auch bei Anwesenheit von nur geringen Mengen freier Salpetersäure ausschliesslich in der letzteren Form nieder, wenn die Lösung auch nur sehr geringe Mengen Kupfer enthält. Ist das Blei in geringen Mengen gegenüber dem Kupfer in der Lösung vorhanden, so ist es bereits vollständig gefällt, bevor die Lösung entkupfert ist, und beeinträchtigt die Bestimmung nicht. Waltet es dagegen vor, wie es z. B. bei der Analyse von Kaufblei oder von Bleierzen der Fall sein kann, so ist es vor der Elektrolyse abzuscheiden.

Zu erwähnen ist noch, dass grosse Mengen von Eisen, wenigstens wenn sie im Ferrizustande vorhanden sind, die elektrolytische Abscheidung des Kupfers sehr erschweren, unter Umständen sogar ganz verhindern können, weil die Ferrisalze auf das gefällte Kupfer lösend wirken und sich aus den entstandenen Ferrosalzen immer wieder zurückbilden[1]).

910. XIV. **Durch Elektrolyse in saurer Oxalatlösung**[2]). Das neutrale Cuprisalz wird in einer kalt gesättigten Lösung von Ammonium-Oxalat gelöst; unter diesen Umständen beginnt man die Elektrolyse mit einem Strome, welcher in der Minute 3 bis 4 cc Knallgas liefert (etwa 0,3 bis 0,4 Ampère) und setzt mit dem Fortschreiten der Analyse nach

[1]) Es ist zu berücksichtigen, dass die Gegenwart der Salpetersäure, vielleicht auch der durch die Elektrolyse sich entwickelnde Sauerstoff, die Oxydation der Ferrosalze sehr begünstigt.

[2]) A. Classen und R. Schelle: *B.* **21** (1888), 2898.

und nach eine concentrirte Lösung von Oxalsäure hinzu, so dass die Lösung stets sauer gehalten wird.

Der Kupferniederschlag kann bei offenem Strome ausgewaschen werden. Bei diesem elektrolytischen Verfahren verwendet man vorzugsweise eine Schale (Fig. 178) oder einen Tiegel nach Riche (Fig. 179) zur Aufnahme des Kupfers.

Eine Temperatur von 40 bis 50° beschleunigt die Elektrolyse.

Der Hauptvorzug dieses Verfahrens besteht in der Schnelligkeit, mit welcher es sich ausführen lässt; man erhält in 3 bis 4 Stunden bis zu 2 gr Kupferniederschlag. Leider steht seiner Anwendung die Anwesenheit fremder Metalle häufig störend entgegen[1]).

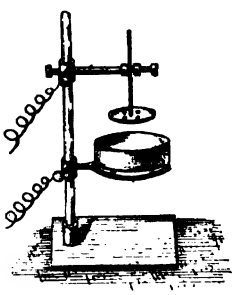


Fig. 178.

911. XV. **Durch Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung**[2]). Man behandelt die Lösung mit Ammoniak, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat; dann setzt man von demselben Reagens (0,96 spec. Gew.) 20 bis 35 cc hinzu, je nachdem die Menge des zu bestimmenden Metalles geringer ist als 0,5 gr oder zwischen 0,5 und 1 gr liegt; schliesslich löst man 3 bis 4 gr Ammoniumnitrat in der Flüssigkeit auf.

Fig. 179.

Die Stromstärke soll sich zwischen 0,5 und 2 Ampère auf den Quadratdecimeter Oberfläche bewegen.

Man befördert sehr die Schnelligkeit der Elektrolyse durch Bewegen der Flüssigkeit; man kann sie dadurch vervierfachen und ausserdem erhält man dadurch einen schöneren Niederschlag.

Mit einem Strome von 1,7 Ampère ist es möglich, in 2 Stunden 1,5 gr Kupfer niederzuschlagen.

Das Verfahren gestattet auch die Anwendung von Chloridlösungen; nach Rüdorff setzt man in diesem Falle 2 bis 3 gr Natrium- oder Kalium-Nitrat und dann 10 cc Ammoniak auf 400 cc Kupferlösung zu.

Bemerkenswerth ist ferner, dass nach diesem Verfahren Arsen mit dem Kupfer nicht niedergeschlagen wird.

Beeinträchtigt wird es durch den Umstand, dass sich das Kupfer quantitativ nur schwer in ammoniakalische Lösung überführen lässt, wenn

---

[1]) Man hat auch vorgeschlagen, das Kupfer aus ameisensaurer Lösung (Hill Sloane Warwick: *Z. anorg. Ch.* **1** (1862), 285), sowie aus einer Lösung, in welcher es als pyrophosphorsaures Doppelsalz enthalten ist (Alb. Brand: *Z. anal. Ch.* **28** (1889), 591), zu fällen.

[2]) von Miller und Kiliani: op. cit. S. 207; Mc Cay: *Ch.-Z.* **14** (1890), 509; Drossbach: *Ch.-Z.* **16** (1892), Nr. 47; F. Oettel: *Ch.-Z.* **18** (1894), 879; Rüdorff: *B.* **21** (1888), 3050; Riban: op. cit. S. 147.

grössere Mengen von Eisen, Aluminium, Mangan zugegen sind, und dass andere Metalle, welche häufig Begleiter des Kupfers sind, wie Zink, Nickel, Cobalt, ebenfalls in die ammoniakalische Lösung übergehen und mit dem Kupfer mehr oder weniger vollständig gefällt werden.

912. XVI. **Durch Elektrolyse in Lösung von Kaliumcyanid**[1]). Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers lässt sich auch in der Art ausführen, dass man das durch Schwefelwasserstoff gefällte Sulfid in Kaliumcyanid löst, die Lösung mit 20 cc einer starken Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt, auf etwa 250 cc verdünnt, 1 bis 2 Minuten kocht und bei etwa 70° elektrolysirt, indem man von Zeit zu Zeit Ammoniumcarbonat zusetzt.

913. XVII. **Bestimmung des Kupfers als Metall auf trocknem Wege.** Die hierher gehörigen Verfahren haben ausschliesslich zur Werthbestimmung von Kupfererzen und kupferhaltigen Producten Anwendung gefunden. Sie sind jetzt wohl mit nur geringen Ausnahmen[2]) aus den Laboratorien der Kupferhütten durch die besprochenen gewichtsanalytischen Verfahren (schwedische Probe, Elektrolyse) oder auch durch einige Titrirverfahren, welche wir noch kennen lernen werden, verdrängt worden. Zu ihrer Ausführung ist grosse praktische Uebung erforderlich.

Bevor die Handels- und Verkehrsverhältnisse in die heutigen Bahnen gelenkt waren, beschränkte sich der Betrieb der Hüttenwerke mehr oder weniger auf die Verarbeitung der Erze, welche in der Nähe derselben gewonnen wurden, oder richtiger, für deren Verarbeitung die Schmelzwerke angelegt worden waren. Die Art der Erze war daher auf den einzelnen Werken annähernd stets die gleiche oder wenigstens die ähnliche, und es genügte die Thätigkeit verhältnissmässig untergeordneter Beamten, um den Betrieb durch Untersuchungsverfahren, welche dem eingeführten Schmelzprozesse möglichst ähnlich und angepasst waren, zu controlliren. Dem entsprechend unterschied man hauptsächlich zwei Kategorien von Verfahren: die deutsche und die englische Kupferprobe.

Nach dem deutschen Verfahren wird das Erz geröstet und dann unter Zusatz von reducirenden Flussmitteln (Soda, Borax und Weinstein oder sog. schwarzem Fluss) und von Arsen oder Antimon oder Blei, wenn diese Metalle nicht etwa bereits in reichlicher Menge vorhanden sind, in Tiegeln aus feuerfestem Thone, welche in einen Windofen gesetzt werden, auf unreines, sog. Schwarzkupfer verschmolzen. Der Zusatz der genannten Metalle hat den Zweck, den Kupferregulus möglichst leichtflüssig zu machen. Dieser wird alsdann in einer Muffel auf einem „Garscherben" unter Zusatz von Borax bei Luftzutritt eingeschmolzen und in Fluss

[1]) Thomas Moore: *Ch. N.* **52** (1885), 20, u. **53** (1886), 209; *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 649.

[2]) Neuerdings ist indessen die Anwendung der trocknen Probe wiederum empfohlen worden. Vergl. *B.- u. H. Z.* **54** (1895), 236.

gehalten, bis man an gewissen Kennzeichen, welche ein geschulter Probirer leicht zu beurtheilen vermag, erkennt, dass die fremden Bestandtheile, aber noch kein Kupfer, verschlackt sind; in diesem Momente nimmt man den Scherben schnell aus der Muffel und kühlt ihn durch Eintauchen in Wasser schnell ab. Der entschlackte Regulus, welcher unter dem Hammer gut dehnbar sein muss, wird gewogen.

Bei der englischen Kupferprobe sucht man nach dem Rösten des Erzes nicht direct Schwarzkupfer zu erhalten, vielmehr schiebt man eine Zwischenschmelzung, oder auch wohl mehrere, ein, durch welche erst ein Regulus von Schwefelverbindungen, „Stein", erhalten wird und durch welche bereits eine Verschlackung von Metallen, welche die Reinheit des schliesslich zu gewinnenden Kupfers beeinträchtigen können, bewirkt wird. Schliesslich wird wieder ein Schwarzkupfer-Regulus erhalten, welcher unter Zusatz von Salpeter in einem Tiegel raffinirt wird. Diese englische Probe erfordert noch viel mehr Uebung als die deutsche.

Ueber die Einzelheiten der trocknen Proben findet sich in den Handbüchern über Probirkunde z. B. von Kerl, von Percy, von Balling und von anderen Autoren das Nähere; wir glauben auf diese verweisen und uns auf die Erwähnung der Verfahren des historischen Interesses wegen beschränken zu dürfen, um so mehr, als keines von ihnen auf eine der Analyse entsprechende Genauigkeit Anspruch erheben kann: giebt doch z. B. die englische Kupferprobe im Durchschnitte etwa 9% weniger Kupfer, als die Verarbeitung der Erze im Grossen!

B. Durch Titrimetrie.

914. Vorbemerkungen. Sowohl die technische Wichtigkeit als der hohe Werth des Kupfers geben genügend Veranlassung, nach schnell und sicher ausführbaren Verfahren zur Bestimmung dieses Metalles zu suchen. Gerade in dieser Hinsicht hat bei vielen anderen Metallen und bei vielen Producten der chemischen Industrie die Maassanalyse den entschiedenen Sieg über die Gewichtsanalyse errungen; nicht der Fall ist das aber in der Technologie des Kupfers. Wohl ist die Zahl der zur Bestimmung des Kupfers vorgeschlagenen maassanalytischen Verfahren nicht unbedeutend und hat man die verschiedensten Eigenschaften des Kupfers und seiner Verbindungen in diesem Sinne zu verwerthen gesucht. Es fehlt auch nicht an solchen maassanalytischen Verfahren, welche unter ganz bestimmten Voraussetzungen und nach Erfüllung bestimmter Vorbedingungen durchaus genaue Bestimmungen des Kupfers gestatten. Sobald aber diese Verfahren auf Producte, welche neben dem Kupfer noch andere Metalle enthalten, angewandt werden sollen, pflegen jene Vorbedingungen zu fehlen, und es sind, um sie zu erfüllen, mehr oder weniger umständliche Scheidungen erforderlich. Sie können indessen der schliesslichen Bestimmung des Kupfers durch Wägung namentlich dann den

Rang streitig machen, wenn eine grössere Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig auszuführen ist und wenn die geeigneten Vorrichtungen namentlich für die Elektrolyse fehlen.

Aber auch hiervon abgesehen bieten viele derjenigen Eigenschaften der Kupferverbindungen, welche eine maassanalytische Bestimmung des Kupfers ermöglichen, so viel theoretisches Interesse, dass wir die in Vorschlag gebrachten maassanalytischen Verfahren — und zwar auch solche, welche heute wieder aufgegeben sind — möglichst vollständig in unsere Besprechung aufnehmen wollen.

Wir lassen noch eine Vorbemerkung vorausgehen, welche sich speciell auf den am häufigsten anzutreffenden Begleiter des Kupfers in Erzen und Hüttenproducten, auf das Eisen, bezieht[1]). Ferri- und Cupri-Salze zeigen gegen Ammoniak das beide Metalle so ausserordentlich unterscheidende Verhalten, dass jene durch das genannte Reagens vollständig gefällt, diese dagegen vollständig gelöst werden. Es gelingt aber die Scheidung beider Metalle ebenso schwierig oder richtiger noch schwieriger, als die Scheidung des Eisens von Zink, Nickel, Cobalt durch dasselbe Reagens. Auch die auf der Anwendung von Carbonaten, Acetaten, Sulfaten der Alkalien beruhenden Verfahren der Scheidung des Eisens von anderen Metallen sind nur wenig genau. Erfordert daher eine maassanalytische Bestimmung des Kupfers in eisenreichen Substanzen eine Scheidung beider Metalle, so bewirkt man dieselbe am besten durch Abscheidung des Kupfers in Form von Metall (durch Zink, Cadmium etc.) oder von Sulfid (Schwefelwasserstoff, Hyposulfit, Thioacetat).

915. I. **Durch Natriumsulfid.** 1. In alkalischer Lösung[2]). Man lässt zu der ammoniakalischen, auf 75° C. erhitzten Lösung aus einer Burette eine titrirte Lösung von Natriumsulfid fliessen, bis die letzte Spur von Blaufärbung verschwunden ist.

Die Natriumsulfid-Lösung wird experimentell durch reines Kupfer, genau unter den bei der Analyse herrschenden Umständen, eingestellt.

Pelouze, der Erfinder des Verfahrens, drückt die Zusammensetzung des Niederschlages durch die Formel $5CuS + CuO$ aus. Die Existenz eines solchen oder überhaupt eines Kupferoxysulfides erscheint jedoch nicht genügend erwiesen. Nach neueren Untersuchungen[3]) ist der Niederschlag vielmehr als ein Gemisch von Cupro- und Cupri-Sulfid zu betrachten, dessen Bildung durch folgende Formeln verständlich wird:

$$CuS + CuO = Cu_2O + S;$$
$$Cu_2O + Na_2S + H_2O = Cu_2S + 2\,NaOH.$$

[1]) Nach dem allgemeinen Plane unseres Buches gehören die folgenden Bemerkungen in den Abschnitt, welcher die speciellen Scheidungsverfahren behandelt. Wir glauben aber uns nicht zu streng an das Schema binden zu sollen, wenn diese Bemerkungen im Zusammenhange mit dem bereits Gelernten verständlich sind.

[2]) Pelouze: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **16** (1846), 417, u. **17** (1846), 393; *J. prakt. Ch.* **37** (1846), 449, u. **38** (1846), 406; Riegel: *Arch. Pharm.* [2] **56** (1848), 21; Künzel: *J. prakt. Ch.* **88** (1863), 486.

[3]) Th. Kliche: *Archiv der Pharm.* **228** (1890), 374; *B.* **22** (1890), 2859.

Jedenfalls ist seine Zusammensetzung von mancherlei Umständen, wie Temperatur, Menge freien Ammoniaks, Art und Menge der vorhandenen Ammoniumsalze etc., abhängig, so dass man bei dem Versuche und bei der Titerstellung nur schwierig gleich zusammengesetzte Fällungen erhält. Erfahrungsgemäss fallen auch trotz aller Vorsicht die Resultate nach dem angegebenen Verfahren ungleichmässig aus, so dass es in den am meisten an der Frage interessirten Laboratorien, nämlich denjenigen der Kupferwerke, nicht mehr angewandt wird, auch nicht in der später angegebenen[1]) Modification, nicht eine ammoniakalische, sondern eine alkalische Tartratlösung zu titriren.

Nach Mohr[2]) soll man Niederschläge von constanter Zusammensetzung erhalten, wenn man bei der Fällung eine 35—40° nicht übersteigende Temperatur anwendet.

Neuerdings ist das Verfahren mit den Modificationen empfohlen[3]), dass die Fällung ohne jede Temperaturerhöhung vorgenommen und die Endreaction durch Tüpfelversuche mit einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kaliumferrocyanid bestimmt wird.

2. In saurer Lösung[4]). Die Schwierigkeit des Verfahrens liegt in erster Linie in der Vermeidung von Verlusten an Schwefelwasserstoff, welcher durch die Einwirkung der freien Säure auf das Natriumsulfid entwickelt wird; diese Verluste sind um so mehr zu befürchten, als man, um einen leicht sich zusammenballenden und abklärenden Niederschlag zu erhalten, die Flüssigkeit erwärmen muss.

Man lässt in die mit heissem Wasser auf etwa 200 cc verdünnte, stark salzsaure, in einer $^1/_2$ Liter-Flasche befindliche Kupferlösung die Natriumsulfidlösung in kleinen Mengen fliessen und schüttelt die verstopfte Flasche nach jedem Zusatze heftig um, damit der freigewordene Schwefelwasserstoff absorbirt wird. Durch das Umschütteln wird auch das Zusammenballen des Niederschlages begünstigt, so dass an dem Aufhören der Bildung eines solchen die Endreaction zu erkennen ist.

Die Annahme, dass unter diesen Umständen das Kupfer ausschliesslich als Cuprisulfid, CuS, ausfällt, ist nicht zutreffend (vergl. § 896, Nr. 3), und somit kann man von dieser Modification des Verfahrens keine zuverlässigen Resultate erwarten.

916. II. **Durch Silbernitrat.** Die löslichen Silbersalze reagiren mit einer grossen Anzahl von Sulfiden in dem Sinne, dass Silbersulfid und die den ursprünglichen Sulfiden entsprechenden löslichen Salze entstehen.

Die Anwendung dieser Reaction ist für die Bestimmung des Kupfers

---

[1]) Casamajor: *Ann. de ch. et de phys.* [5] **26** (1883), 141.
[2]) Mohr-Classen: *Titrirmethode*, 7. Aufl. (1896), S. 523.
[3]) A. Bornträger: *Z. angew. Ch.* **1893**, 517.
[4]) Mohr-Classen: op. cit. S. 493.

ebenso wie für die Bestimmung des Zinks (§ 676), des Bleis und des Quecksilbers[1]) empfohlen.

Was das Kupfer betrifft, so kann das Verfahren nur dann genau sein, wenn das gefällte Kupfersulfid von sicher bekannter Zusammensetzung ist.

917. III. **Durch Ferrocyanid**[2]). Die Kupferlösung wird mit Ammoniak im Ueberschusse behandelt, dann mit Essigsäure sauer gemacht und in eine Flasche übergespült; nun lässt man eine titrirte Lösung von Kalium-Ferrocyanid nach und nach, in kleinen Portionen, jedesmal stark umschüttelnd, einfliessen, bis der letzte Tropfen des Reagens in der geklärten Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorruft.

Das Verfahren ist, trotzdem es schon lange bekannt ist, kaum eingehend geprüft, weil es durch die Gegenwart anderer Metalle, namentlich von Zink und Mangan, beeinflusst wird, ohne dass es sich durch besondere Vorzüge vor anderen Verfahren auszeichnet[3]).

917a. IV. **Durch Kaliumxanthogenat**[4]). Man lässt in die mit Essigsäure angesäuerte Kupferlösung eine titrirte Lösung von Kaliumxanthogenat [$CS(OC_2H_5)SK$, Aethylkaliumdithiocarbonat] einfliessen, solange noch ein Niederschlag von gelbem Cuprixanthogenat entsteht.

Man verfährt genau wie bei der Bestimmung durch Kaliumferrocyanid, d. h. man setzt das Reagens in kleinen Portionen unter heftigem Umschütteln hinzu und beobachtet, ob durch einen weiteren Zusatz des Reagens eine Trübung entsteht. — Allgemeinere Anwendung hat auch dieses Verfahren nicht gefunden.

918. V. **Durch Stannochlorid**[5]). Stannochlorid reducirt das Cuprichlorid, besonders in der Wärme, zu Cuprochlorid:

$$4CuCl_2 + Sn_2Cl_4 = 2Cu_2Cl_2 + 2SnCl_4.$$

Während das Cuprichlorid, in stark saurer und heisser Lösung, eine intensiv grünlichgelbe Farbe besitzt, sind das Cuprochlorid und die Chloride des Zinns farblos. Man kann daher, wenn man eine Lösung von Stannochlorid in eine Lösung von Cuprichlorid fliessen lässt, das Ende der Reaction an dem Verschwinden jeglicher Färbung erkennen.

[1]) Balling: *Oesterr. Z. f. B.- u. H.-W.* **29** (1881), 17. Diese und ähnliche Reactionen sind bereits vor mehr als 60 Jahren von Anthon (*J. prakt. Ch.* **10** (1837), 353) studirt worden. Vergl. auch Watson Smith: *J. Soc. of chem. Ind.* **11** (1892), November.

[2]) M. Galletti: Nach einer im Jahre 1856 der K. Akad. d. Wiss. in Turin vorgelegten Abhandlung: *Rép. de ch. appl.* **1** (1859), 410.

[3]) Donath und Hattensaur haben vorgeschlagen, das Kupfer wie das Zink (§ 674) durch Kaliumferrocyanid in ammoniakalischer Tartratlösung zu bestimmen (*Ch.-Z.* **14** (1890), 324); die zu Grunde liegende Reaction verläuft nicht glatt.

[4]) H. Schwarz: *Dingl.* **190** (1868), 220 und 295; **191** (1869), 285; Mansfeldsche O.-B.- u. H.-Dir. Eisleben: *Z. anal. Ch.* **8** (1869), 39 und 462.

[5]) Mulder: *Scheik. Verhandel. en Onderz.* III. Deel, I. Stuck (1860), 37; F. Weil: *C. r.* **70** (1870), 993; *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 297 und **17** (1878), 438. — Mulder (l. cit.) wendet als Indicator Indigo an, welcher erst nach vollständiger Reduction der Cuprisalze entfärbt wird.

Wie man sieht, ist das Verfahren dem entsprechenden Verfahren der Eisenbestimmung (§ 583) genau nachgebildet. Man führt es in der Art aus, dass man zu der concentrirten Cuprilösung, welche keine Nitrate und keine Ferrisalze enthalten darf, einen sehr reichlichen Ueberschuss von rauchender Salzsäure giebt, zum Kochen erhitzt und die Stannolösung zufliessen lässt, ohne das Kochen zu unterbrechen, bis jeder gelbliche Farbenton verschwunden ist[1]).

Man muss sehr schnell und unter möglichstem Ausschlusse der Luft, z. B. in einem kleinen Kolben, arbeiten.

Ueber Bereitung der Stannolösung vergleiche § 584. Der Titer der Lösung kann mit einer abgewogenen Menge von reinem Cuprisulfat ($CuSO_4, 5H_2O$) bestimmt werden.

Um die Endreaction deutlicher erkennbar zu machen, ist ein Zusatz von Kaliumbromid vorgeschlagen worden. Allerdings hat Cupribromid einen tief dunkelrothen Farbenton; indessen reagirt es mit Stannochlorid ungleichmässig, so dass, je nach der Temperatur, das Cupribromid durch das Stannosalz, andererseits aber auch das Stannichlorid durch Cuprobromid reducirt werden kann[2]).

Das Verfahren mit Stannochlorid ist sehr einfach ausführbar und wird auch von fremden Metallen, auf deren Gegenwart man rechnen kann, mit Ausnahme von Eisen, nicht beeinflusst. Sehr störend wirkt aber die Neigung des Cuprochlorides, Sauerstoff zu absorbiren, welche dieses Salz in viel höherem Grade besitzt, als das Ferrochlorid.

Pelouze hat, im Zusammenhange mit dem Natriumsulfid-Verfahren (§ 915), vorgeschlagen, das Kupfer in tartro-alkalischer Lösung durch Stannochlorid zu titriren; Kupfer wird als Cuprooxyd gefällt und die Endreaction besteht in dem vollständigen Verschwinden der blauen Farbe[3]).

919. VI. **Durch Kaliumcyanid.** Dieses von Parkes[4]) herrührende Verfahren beruht darauf, dass die Cupriammoniumsalze in ammoniakalischer Lösung durch Kaliumcyanid in farbloses Kaliumcuprocyanid übergeführt werden. Die Reaction verläuft jedoch keineswegs glatt nach einer Formel. Je nach der Menge des vorhandenen freien Ammoniaks, welches nöthig ist, um das Cuprisalz zu lösen, der Menge und Art der vorhandenen Ammoniumsalze, dem Grade der Verdünnung und der Temperatur können unberechenbare Nebenreactionen auftreten, z. B. ein Freiwerden von Cyan, welches wiederum mit Ammoniak in Wechselwirkung tritt, unter Bildung complicirter Verbindungen[5]). Das Verfahren ist daher

---

[1]) Man wendet mit Vortheil die in Fig. 146 (Band I, S. 202) dargestellte Form der Burette an.

[2]) De Koninck und Lecrenier: nicht veröffentlichte Versuche; vergl. auch Fussnote 1 zu § 896, Nr. 2.

[3]) *Ann. de ch. et de phys.* [3] **16** (1846), 426.

[4]) *Mining J.* 1851.

[5]) Liebig: *Ann.* **95** (1855), 118.

oft mit mangelnden Erfolgen angewandt, aber auch sehr oft wieder zu erneuten Versuchen aufgenommen worden.

Namentlich bei der Analyse von eisenreichen Substanzen konnte es nie befriedigen, solange man versuchte, das Eisen vom Kupfer durch einfache Ammoniakfällung zu scheiden, nicht allein, weil diese Scheidung langwierig ist, wenn sie vollständig sein soll, sondern namentlich auch, weil sich die Menge der Ammoniumsalze mit Sicherheit nicht bemessen lässt. — Steinbeck[1]) hat aber gezeigt, dass man sehr genaue Resultate erhält, wenn man erst das Kupfer durch Zink in metallischem Zustande abscheidet, dasselbe in gemessener Menge Salpetersäure löst, diese Lösung mit gemessener Menge Ammoniak genügend ammoniakalisch macht und sie auf ein bestimmtes Volumen oder mit einer gemessenen Menge Wasser verdünnt. Statt durch Zink, kann man das Kupfer auch als Sulfid, z. B. durch Schwefelwasserstoff oder Natriumhyposulfit, abscheiden; es ist dann anzurathen, das filtrirte und ausgewaschene Sulfid zu rösten, das entstandene Oxyd mit Salpetersäure zu behandeln, die Lösung abzudampfen, den Rückstand in gemessenen Mengen Salpetersäure, Ammoniak und Wasser aufzunehmen und diese Lösung zu titriren. Es genügt, die Reagentien und Wasser in Messcylindern abzumessen.

Die Titrirung geschieht in der Art, dass man die titrirte Kaliumcyanidlösung bei gewöhnlicher Temperatur unter beständigem Umrühren zufliessen lässt, bis die anfangs intensiv blaue Farbe nur noch schwach erkennbar ist; dann setzt man das Reagens tropfenweise zu, rührt tüchtig um und beobachtet nach einigen Secunden, ob noch eine schwache, zuletzt oft leicht violette Färbung vorhanden ist.

Durch die vorbereitenden Arbeiten hat man es ganz in der Gewalt, sehr kleine Flüssigkeitsmengen zu titriren und das Ende der Reaction auf Zusatz einer sehr kleinen Menge der titrirten Lösung zu erkennen.

Der Titer der Kaliumcyanidlösung wird experimentell gestellt, am besten mit reinem Kupfer; zur Herstellung der Lösung wendet man die gleichen Mengen Salpetersäure, Ammoniak und Wasser, alles mit einem Messcylinder abgemessen, wie bei Herstellung der zu bestimmenden Kupferlösung, an. — Je nach dem Gehalte des zur Verfügung stehenden Kaliumcyanides wendet man 20 bis 25 gr des Salzes für Herstellung von 1 Liter einer Lösung mit dem ungefähren Titer $T_{Cu} = 0{,}006$ gr an.

Von fremden gelösten Metallen sind Blei, Antimon und Arsen von keinem merkbaren Einflusse auf die Titrirung; andere Metalle können unter den obwaltenden Umständen kaum in Betracht kommen.

Die Cyankaliumlösung behält ihren Titer sehr lange Zeit, Monate lang, wenn sie sorgfältig, gegen Luft und Licht möglichst geschützt, aufbewahrt wird. Bei häufiger Benutzung empfiehlt sich die Aufbewahrung in schwarzen Standflaschen mit Hebervorrichtung und unter einer Schicht von Vaselinöl.

[1]) *Z. anal. Ch.* **8** (1869), 12.

Bezüglich verschiedener Modificationen des Verfahrens verweisen wir auf die Litteratur untenstehender Fussnote[1]), und bemerken nur noch, dass sich nach De Koninck und Olivier[2]) zur Titration auch eine alkalische Tartratlösung eignet, welche man durch Seignette-Salz und das Hydrat oder Carbonat, oder besser Bicarbonat, eines Alkali erhält.

920. VII. **Durch Kaliumjodid**[3]). Die Cuprisalze geben bei der Reaction mit Kaliumjodid Cuprojodid und Jod in proportionalen Mengen. Bestimmt man das letztere, so erfährt man die entsprechende Menge Kupfer.

Um befriedigende Resultate zu erhalten, giebt R. Fresenius[4]) die folgenden Bedingungen an.

Man bringt 10 cc der Jodidlösung (1 : 10) und dann die schwach saure, concentrirte Cuprilösung, welche 0,1 bis 0,2 gr Kupfer als Sulfat enthält, in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen; man verstopft die Flasche, lässt die Einwirkung etwa 10 Minuten dauern und titrirt dann das Jod durch Natriumhyposulfit, mit Stärke als Indicator (§ 532).

Die Hyposulfitlösung wird in der bei der Bestimmung der Chromate angegebenen Weise bereitet (§ 533).

Die Gegenwart von Salzsäure ist für die Bestimmung des Kupfers nachtheilig; es ist klar, dass das Verfahren bei Anwesenheit von Salpetersäure, Ferrisalzen etc. nicht anwendbar ist. Welche Vorsicht man auch anwenden mag, ganz genaue Resultate erhält man niemals. Indessen ist das Verfahren von verschiedenen Autoren empfohlen worden[5]). Neuerdings hat M. Willenz[6]) empfohlen, die essigsaure Lösung, welche man durch Uebersättigen mit Ammoniak und dann mit Essigsäure erhält, mit Kaliumjodid zu behandeln.

Zu untersuchen wäre, ob man nicht bessere Resultate erhält, wenn man dem Verfahren die für die jodometrische Bestimmung des Eisens empfohlene Form giebt (§ 587).

921. VIII. **Durch Ammoniumsulfocyanid**[7]). In Gegenwart von Reductionsmitteln, besonders in Gegenwart von schwefliger Säure oder eines Alkalisulfites, werden Cuprisalze durch Sulfocyanide vollständig gefällt (§ 901). Man könnte auf diese Reaction eine directe Titrirung gründen, wenn nicht die Gegenwart des Reductionsmittels die Anwendung eines Ferrisalzes als Indicator hinderte. Deshalb wendet der Autor des

---

[1]) Fleck: *Polyt. Centrbl.* **1859**, 1313; Wolfskron: *Oest. Z. f. B.- u. H.-W.* **13** (1865), Nr. 20; Kirpitschow: *Z. Ch.* [2] **7**, 207; Flajolot: *Ann. d. M.* **10** (1857), 65 u. A. m.

[2]) Nicht veröffentlichte Versuche.

[3]) De Haën: *Ann.* **91** (1854), 237; Lobry de Bruyn und van Leent: *Rev. trav. ch. des Pays-Bas* **10** (1891), 119; E. O. Brown: *Ch. Soc. Quart. J.* **10** (1857), 65.

[4]) *Anl. z. quant. ch. Anal.*, 6. Aufl. (1875), I., S. 335.

[5]) Lobry de Bruyn und van Leent: l. cit.

[6]) *Rev. Chim. anal. appl.* **5** (1896), 355.

[7]) Volhard: *Ann.* **190** (1877), 251.

Verfahrens die Zurücktitrirung an. Man setzt also einen Ueberschuss des Sulfocyanides zu und bestimmt dann diesen Ueberschuss durch Silbernitrat, nachdem man den Niederschlag des Cuprosulfocyanides entfernt hat.

Behufs Ausführung einer Bestimmung nach diesem Verfahren bringt man die Cuprilösung, welche von jeder Spur von Chloriden sowohl wie von Nitraten frei sein muss, das Kupfer also nur in Form von Sulfat enthalten darf, in einen geaichten Kolben von 250 oder 500 cc Inhalt; dazu setzt man einen geringen Ueberschuss von schwefliger Säure; dann erwärmt man und lässt einen Ueberschuss einer titrirten Lösung von Ammonium-Sulfocyanid zufliessen. Nun füllt man mit Wasser bis annähernd zur Marke auf, mischt durch tüchtiges Schütteln und kühlt die Flüssigkeit ab. Hat diese die Temperatur des Arbeitsraumes angenommen, so füllt man genau bis zur Marke auf (Marke auf Einguss), mischt nochmals, filtrirt durch ein trockenes Filter, welches in einen vollkommen trockenen Trichter eingesetzt ist, und fängt das Filtrat in einem durchaus trockenen Gefässe auf (partielle Filtration). Von dem klaren Filtrate entnimmt man 100 oder 200 cc, setzt eine Lösung von Eisenalaun (Ammonium-Ferri-Sulfat) hinzu, bis eine dauernde Rothfärbung durch Ferri-Sulfocyanid entsteht und lässt eine titrirte (z. B. $^1/_{10}$ normale) Lösung von Silbernitrat zufliessen, bis die Färbung vollkommen verschwunden ist.

Das Ergebniss dieser Zurücktitrirung muss mit der Zahl, welche das Verhältniss zwischen dem Gesammtvolumen und dem Volumen der in Arbeit genommenen Flüssigkeit giebt, multiplicirt werden.

Das Volumen des Niederschlages kann unberücksichtigt bleiben.

Herstellung der Lösungen. Die Silbernitrat-Lösung wird nach der directen Methode bereitet.

Die Lösung des Ammonium-Sulfocyanides erhält man, indem man etwa 8 gr des käuflichen Präparates auf 1 Liter Flüssigkeit löst; ihren Titer bestimmt man durch die Silberlösung, indem man nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und von Eisenalaun als Indicator verfährt, wie oben angegeben ist.

922. IX. **Durch Fällung als Cuprooxyd und Bestimmung des letzteren mittels Ferrisalze.** Das Verfahren umfasst zwei verschiedene Operationen, von welchen jede mit verschiedenen Hülfsmitteln ausgeführt werden kann; aus den verschiedenen möglichen Combinationen lassen sich also verschiedene Verfahren ableiten.

Gewinnung des Cuprooxydes. 1tes Mittel[1]). Man versetzt die Cuprilösung mit einem Alkalitartrate, z. B. mit Seignette-Salz, und dann mit einem Alkalihydrate. Nun erwärmt man auf dem Wasserbade und giebt Milchzucker oder Glykose hinzu (siehe § 903).

Bei dieser Operation können organische Substanzen mitgerissen werden, wodurch das Endresultat fehlerhaft wird.

---

[1]) H. Schwarz: *Ann.* **84** (1852), 84; *Dingl.* **190** (1868), 222.

2tes Mittel[1]). Man fällt das Kupfer durch ein Alkali-Sulfocyanid und schweflige Säure (siehe § 901), sammelt den Niederschlag und behandelt ihn in der Wärme mit einem Alkalihydrate.

Bestimmung des Cuprooxydes. 1tes Mittel. Der gut ausgewaschene Cuprooxyd-Niederschlag wird mit dem Filter in eine Lösung von Ferrisulfat oder Eisenalaun, welche stark mit Schwefelsäure angesäuert ist, gebracht[2]). Das Oxyd löst sich auf, wobei es einen Theil des Ferrisalzes zu Ferrosalz reducirt:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2\,CuSO_4 + Fe_2(SO_4)_2 + H_2O.$$

Nach beendigter Auflösung titrirt man das Ferrosalz mit Kaliumpermanganat.

2tes Mittel. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit einer sauren Lösung von Ferrichlorid behandelt:

$$Cu_2O + Fe_2Cl_6 + 2\,HCl = 2\,CuCl_2 + Fe_2Cl_4 + H_2O.$$

Dann bestimmt man das Ferrochlorid durch Titriren mit Kaliumchromat oder -Dichromat (s. § 594).

Da das Kaliumpermanganat gegen organische Substanzen empfindlicher ist als die Chromsäure, so verdient das zweite Mittel den Vorzug, wenn das Cuprooxyd durch das erste Mittel erhalten war. Dagegen bringt die Titrirung mit einem Chromate den Uebelstand mit sich, dass man zum Erkennen der Endreaction auf einen Tüpfelversuch angewiesen ist.

923. X. **Durch Fällung als Cuprojodid und Bestimmung des letzteren mittels eines Ferrisalzes**[3]). Dieses Verfahren ist dem vorigen analog. Man setzt zu der Cuprilösung einen Ueberschuss von Stannochlorid, dann, um das Absitzen des später entstehenden Niederschlages zu befördern, Ammoniumchlorid, und endlich Kaliumjodid, von letzterem einen zu grossen Ueberschuss möglichst vermeidend.

Nach längerem ruhigen Stehen sammelt man den Cuprojodid-Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit einer Lösung von Ammoniumchlorid[4]), bringt ihn in einen Kolben, in welchem sich eine Lösung von Ferrisulfat befindet, und erhitzt zum Sieden. Es findet folgende Reaction statt:

$$Cu_2J_2 + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + 2Fe_2(SO_4)_2 + 2\,J.$$

Das Kochen setzt man so lange fort, am besten unter Zuleitung eines Stromes von Wasserdampf, bis das Jod vollständig ausgetrieben ist. Dann bestimmt man das Ferrosalz durch Permanganat oder Chromat.

Es ist ersichtlich, dass die einer gegebenen Menge Kupfer entsprechende Menge Ferrosalz hier doppelt so gross ist, als sie bei dem vorigen Verfahren war.

— Ohne ein besonderes Verfahren construiren zu wollen, bemerken

---

[1]) E. Fleischer: *Ch. N.* **19** (1869), 206; *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 255.

[2]) E. Fleischer: l. cit.

[3]) Zum Sammeln des Cuproniederschlages bedient man sich mit Vortheil eines Gooch'schen Tiegels und einer Saugpumpe.

[4]) Mit reinem Wasser geht der Niederschlag trüb durch. Auch bei dieser Filtration sind ein Gooch'scher Tiegel und eine Saugpumpe am Platze.

wir, mit dem Autor des Verfahrens, dass man auch, bei Anwendung eines Destillationsapparates, das übergehende Jod sammeln und durch Natriumhyposulfit oder Alkaliarsenit bestimmen kann.

— Auch könnte man das Kupfer durch Kaliumjodid und eine abgemessene Menge einer titrirten Lösung von Stannochlorid fällen und es durch Zurücktitriren des Stannochlorides in dem Filtrate durch Jod[1]) bestimmen.

924. XI. **Durch Fällung des Kupfers als Metall und Bestimmung desselben mittels eines Ferrisalzes**[2]). Die saure, salzsaure oder schwefelsaure Lösung wird mit reinem Zink (oder Cadmium) behandelt, wodurch das Kupfer als Metallschwamm gefällt wird. Nach Entfernung des Zinküberschusses sammelt man das Kupfer, wäscht es schnell aus und behandelt es bei Luftabschluss mit einer sauren Lösung von Ferrichlorid:

$$Cu + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + Fe_2Cl_4.$$

Dann bestimmt man das Ferrochlorid durch Permanganat oder Chromat.

Das Kupfer löst sich in dem Ferrichloride nur langsam auf; man kann diese Reaction durch Erwärmen beschleunigen.

Wie man sieht, ist auch dieses Verfahren dem Verfahren IX analog.

925. XII. **Durch metallisches Eisen.** Die sehr schwach saure, von Nitraten und Ferrisalzen freie Lösung wird in einem geschlossenen Kölbchen unter Luftabschluss mit blankem Eisendraht behandelt:

$$2\,CuSO_4 + 2\,Fe = 2\,Cu + Fe_2(SO_4)_2.$$

Nach beendigter Fällung bestimmt man das Ferrosalz, wie oben angegeben.

925 a. Bemerkung. Von diesen zahlreichen Verfahren kann, hinsichtlich der Genauigkeit, keines mit den besten gravimetrischen Verfahren, besonders mit den elektrolytischen und dem auf der Fällung durch Schwefelwasserstoff beruhenden, den Kampf aufnehmen. Die meisten von ihnen sind in den Handbüchern der Analyse nicht einmal beschrieben.

R. Fresenius beschreibt in der 6. Auflage seiner vortrefflichen *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse* (1875) detaillirt nur die Verfahren von De Haën (VII), von Parkes (VI), von Pelouze (I) und von Weil (V).

In der 2. Auflage von *Chemisch-technische Analyse* von J. Post (1888—91) werden nur die Verfahren von Volhard (VIII), von Parkes und von Weil citirt.

Die Wichtigkeit des Gegenstandes hat uns veranlasst, diesen Theil weiter auszuführen und auch solche Verfahren, welche heute verlassen sind, anzugeben.

C. Durch Colorimetrie.

926. Durch Ammoniak. Das Verfahren beruht darauf, dass

[1]) Fleitmann: *Ann.* **98** (1856), 141.

[2]) Carl Mohr: *Ann.* **92** (1854), 97; *Ann. de ch. et de phys.* [3] **43** (1854), 352.

Cuprisalze in Ammoniak mit intensiv blauer Farbe löslich sind. Es ist schon sehr alt[1]).

Bei seiner Anwendung muss man sich in Erinnerung halten, dass der Farbenton der Lösung mit der Natur des Cuprisalzes und mit der Menge des Ammoniaks wechselt (§ 896, Nr. 5). Man wird daher am besten mit einer Farbenscala und nicht durch Verdünnung oder mit einem Colorimeter arbeiten; man wird ferner darauf Bedacht nehmen, dass zur Farbenscala Sulfat oder Chlorid oder Nitrat verwandt wird, je nachdem die zu analysirende Substanz schwefel-, salz- oder salpetersauer ist, sowie darauf, dass alle Flüssigkeiten gleichen Ammoniakgehalt haben.

— Bei sehr kleinen Kupfermengen könnte man vielleicht auch die Färbung benutzen, welche in sauren Cuprilösungen entweder durch Schwefelwasserstoff[2]) oder durch Kaliumferrocyanid[3]) hervorgerufen wird.

Wismuth.

Eigenschaften des Wismuths.

927. 1*. Das Wismuth ist ein röthlich-weisses, krystallinisches, zerreibliches Metall. Es schmilzt bei 267°, verflüchtigt sich erst bei Weissgluth. Es bietet ausgesprochene Analogien mit dem Antimon.

Bei Luftzutritt geschmolzen wird es in Oxyd, Bi_2O_3, umgewandelt, welches, wie Bleiglätte, gelblich und schmelzbar ist.

2. Salzsäure greift das Wismuth nicht an, wenn nicht gleichzeitig die Luft einwirkt, wie es auch bei Antimon der Fall ist[4]). Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrat:

$$Bi + 4\,HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2\,H_2O.$$

Königswasser führt es in Chlorid über. Concentrirte, heisse Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure:

$$2\,Bi + 6\,H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O + 3\,SO_2.$$

3. Das Wismuth bildet nur ein basisches Oxyd: Bismuthioxyd Bi_2O_3, und die entsprechende Reihe von Salzen. Die früher für Bismuthooxyd, Bi_2O_2, gehaltene Substanz ist als Metall erkannt (siehe § 928, Nr. 13).

Ausserdem bildet das Wismuth eine Wismuthsäure $HBiO_3$, das entsprechende Anhydrid Bi_2O_5 und ein Superoxyd Bi_2O_4. Ausser der Anwendung der Säure zur Bestimmung des Mangans (§ 645) und der Fällung des Superoxydhydrates durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd (§ 928, Nr. 6) haben diese Verbindungen für die Analyse keine Wichtigkeit.

[1]) Jacquelain: *C. r.* **22** (1846), 945; Casaceca: *C. r.* **26** (1848), 273; Pelouze: ebendas. S. 275; Heine: *Bergwfrd.* **1**, 33 u. **17**, 405; Huber: *Jahrb. k. k. geol. R.-A.* **1** (1850), 415.

[2]) Et. Olivier: nicht veröffentlichte Versuche.

[3]) M. Lucas: *Bull. Soc. ch.* [3] **19** (1898), 815.

[4]) A. Ditte und R. Metzner: *C. r.* **115** (1892), 1303.

Eigenschaften der Bismuthisalze.

928. 1. Die Bismuthisalze sind farblos.

2*. Die löslichen Salze werden durch Wasser zersetzt; es bildet sich unlösliches basisches Salz und freie Säure, welche die weitere Zersetzung hindert:

$$Bi(NO_3)_3 + 2\,H_2O = Bi(OH)_2NO_3 + 2\,HNO_3.$$

Um ein Bismuthisalz aufzulösen, muss man daher Wasser, welches reichlich mit Säure versetzt ist, anwenden.

Setzt man zu der Lösung eines Bismuthisalzes, welche keine sehr beträchtliche Menge Säure enthält, Wasser, so veranlasst dieses die Bildung und Fällung eines basischen Salzes; diese Reaction ist besonders scharf bei dem Chloride:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2\,HCl.$$

Man erhält daher schon bei Zusatz der Lösung eines Chlorides, z. B. von Ammoniumchlorid, und selbst von verdünnter Salzsäure, zu einer Lösung von Bismuthinitrat einen weissen Niederschlag von Oxychlorid.

Alkalitartrate hindern die Fällung der basischen Salze nicht.

3*. Die Bismuthilösungen geben, wenn sie von einem sehr grossen Säureüberschusse frei sind, mit Schwefelwasserstoff einen braunschwarzen Niederschlag von Bismuthisulfid Bi_2S_3:

$$2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,H_2S = Bi_2S_3 + 6\,HNO_3.$$

Dieses Sulfid ist in nicht zu concentrirten Alkalisulfiden, in verdünnten kalten Säuren, in Alkalien und in Kaliumcyanid unlöslich; dagegen ist es löslich in concentrirten Säuren, namentlich Salpetersäure, und auch in einer sehr concentrirten Lösung von Kaliumsulfid, mit welchem es ein krystallisirbares Doppelsulfid $Bi_2S_3, 4K_2S, 4H_2O$ bildet. Die Lösung dieses Doppelsulfides ist roth und wird von Wasser zersetzt[1]).

4. Alkalisulfide wirken in gleicher Weise wie Schwefelwasserstoff:

$$2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,Am_2S = Bi_2S_3 + 6\,AmNO_3.$$

5. Ammoniak fällt weisses Bismuthihydrat $Bi(OH)_3$, welches in einem Ueberschusse des Reagens unlöslich ist. Nach längerem Stehen des Flüssigkeitsgemisches geht es theilweise, nach dem Trocknen bei 100° vollständig in Bismuthimetahydrat BiO(OH) über[2]).

Dieses Hydrat wird beim Behandeln mit einer alkalischen Stannolösung schwarz (siehe unten, Nr. 13). Man hüte sich vor einer Verwechselung mit Mercurisalzen, welche ein ganz ähnliches Verhalten zeigen.

6. Die Alkalihydrate geben die gleiche Reaction wie Ammoniak, jedoch ist der Niederschlag in einem Ueberschusse von Alkalien, besonders in der Wärme, löslich[3]).

Durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak oder Alkalien und

[1]) A. Ditte: *C. r.* **120** (1895), 186; A. Westphal: unveröffentlichte Versuche.

[2]) A. Westphal: nicht veröffentlichte Untersuchungen; siehe auch Arppe: *Pogg. Ann.* **64** (1847), 237.

[3]) A. Westphal: nicht veröffentlichte Beobachtung.

Wasserstoffsuperoxyd entsteht ein gelber Niederschlag von Superoxydhydrat, welches beim Glühen Bismuthioxyd hinterlässt.

7. Natriumcarbonat fällt weisses, voluminöses, basisches Carbonat $Bi_2O_2(CO_3)$, welches in einem Ueberschusse des Reagens unlöslich ist. Die Fällung wird durch Wärme begünstigt.

8. Dieselbe Reaction tritt mit Ammoniumcarbonat ein.

9. Auf Zusatz von Alkalichromat oder -Dichromat zu Bismuthilösungen erfolgt Fällung von Bismuthichromat als gelber, schon in genügend verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure löslicher Niederschlag. Die Zusammensetzung des Chromates schwankt je nach den Umständen, unter welchen es entstanden ist[1]); in der Regel ist es ein basisches, $Bi_2O(CrO_4)_2$, oder normales, $Bi_2(CrO_4)_3$, Chromat:

$$2\,Bi(NO_3)_3 + K_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O = Bi_2O(CrO_4)_2 + 2\,KNO_3 + 4\,HNO_3.$$

Die Wismuthchromate sind in Ammoniak unlöslich, in den fixen Alkalihydraten, namentlich bei Einwirkung der Wärme, aber löslich[2]).

10. Phosphate und Arsenate geben weisse Niederschläge von Bismuthi-Phosphat und -Arsenat, welche in verdünnter Salpetersäure nur wenig löslich sind.

11. Jodsäure und Alkalijodate fällen die Bismuthisalze ebenfalls (siehe § 943).

12. Kaliumjodid erzeugt in Bismuthilösungen einen grauschwarzen Niederschlag, welcher mit gefälltem Jod Aehnlichkeit hat; er ist Bismuthijodid BiJ_3. In einem Ueberschusse des Reagens löst sich derselbe leicht zu einer intensiv orangegelben Flüssigkeit auf.

Cadmiumjodid ruft denselben Niederschlag hervor; ein Ueberschuss dieses Reagens löst ihn aber nicht oder nur sehr wenig.

In sehr verdünnten, schwach sauren Lösungen entsteht durch Kaliumjodid, besonders bei gleichzeitiger Einwirkung von Wärme, ein orangefarbener Niederschlag von Oxyjodid BiOJ.

12a. Unterphosphorige Säure, hydroschweflige Säure und manche andere stark reducirend wirkende Reagentien fällen metallisches Wismuth. Der Niederschlag entsteht nicht in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd oder er verschwindet auf nachträglichen Zusatz dieses Reagens. In der Wärme und bei Anwesenheit von Alkali fällt auch Formaldehyd das Wismuth als Metall[3]).

13*. Wenn man in eine alkalische Stannolösung, welche man durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Natriumhydrat zu einer Lösung von Stannochlorid dargestellt hat, eine Bismuthilösung giesst, so entsteht fast unmittelbar ein intensiv schwarzer Niederschlag, welchen man bisher für Bismuthooxyd Bi_2O_2 hielt. Die Anwesenheit von Tartraten hindert die Reaction nicht. Nach L. Vanino und F. Treubert[4])

[1]) Vergl. L. Vanino: *B.* **30** (1897), 2001.

[2]) A. Westphal: unveröffentlichte Versuche.

[3]) L. Vanino und F. Treubert: *B.* **31** (1898), 1303 und **32** (1899), 1072.

[4]) *B.* **31** (1898), 1113 und 2267.

ist der Niederschlag metallisches Wismuth, welches nach den Versuchen von A. Westphal auf Grund folgender Reaction entsteht[1]):

$$2\,Bi(NO_3)_3 + 6\,NaOH = 2\,Bi(OH)_3 + 6\,NaNO_3,$$
$$2\,Bi(OH)_3 + 3\,Na_2SnO_2 = 2\,Bi + 3\,Na_2SnO_3 + 3\,H_2O.$$

14. Die Bismuthisalze färben Flussmittel nicht.

15*. Auf Kohle oder einem Kohlenstäbchen in der reducirenden Flamme mit einem der üblichen Flussmittel erhitzt, geben Wismuthverbindungen Körner von metallischem Wismuth; gleichzeitig setzt sich auf der Kohle ein schwacher, gelblicher Beschlag ab, welcher in der Hitze dunkler gefärbt ist, als nach dem Erkalten.

16*. Auf Kohle mit einem Gemische gleicher Volumina von Schwefel und Kaliumjodid erhitzt, geben Wismuthverbindungen einen charakteristischen rothen Beschlag von Bismuthijodid[2]).

Im geschlossenen Rohre mit einem Gemische von 5 Gewichtstheilen Schwefel und 1 Gewichtstheil Kaliumjodid erhitzt, setzen Wismuthverbindungen, in ziemlich grosser Entfernung von der Erhitzungsstelle, einen rothen Ring von Jodid ab.

17*. Nach Bunsen's Verfahren geben die reducirbaren Wismuthsalze unverkennbare Beschläge von Metall, Oxyd, Jodid und Sulfid (siehe Tabelle Bd. I, S. 184). Der Metallbeschlag ist schwarz, an den Rändern braun; er löst sich langsam in verdünnter Salpetersäure. Der Oxydbeschlag ist gelb und wenig in die Augen fallend; mit einer alkalischen Stannolösung befeuchtet, giebt er intensiv schwarzes Wismuthmetall; kein anderes Oxyd weist eine ähnliche Reaction auf. Der Jodidbeschlag ist ausserordentlich charakteristisch; er zeigt Farbentöne von Braunschwarz auf Braun, Roth oder Rosa, je nach der Stärke seiner Ablagerung; er verschwindet unter dem Einflusse von Wasserdampf, erscheint aber nach dem Trocknen wieder. Durch Ammoniakdämpfe geht die Farbe in Gelb über (Oxyjodid?); durch Erwärmen wird der Beschlag wieder braun. Der Sulfidbeschlag ist braun.

Während der Reduction der Wismuthverbindungen in der Flamme erscheint der obere Theil derselben bläulich gefärbt.

Bestimmung des Wismuths.

A. Durch Wägung.

929. I. **Durch Glühen.** Das Hydrat, das Superoxydhydrat, das Carbonat und die Nitrate des Wismuths können, wenn sie nicht von feuerbeständigen und reducirenden Substanzen begleitet sind, durch einfaches Glühen in Oxyd Bi_2O_3 übergeführt werden.

Bei hoher Temperatur schmilzt das Oxyd und greift Porzellan heftig an.

---

[1]) Siehe auch Biltz: *Einführung in die unorg. Chemie* (Kiel, 1898), S. 101.

[2]) von Kobell: *Sitzber. d. k. bayr. Akad. d. Wiss.* **1871**, 167; B. Cornwell: *Ch. N.* **26** (1872), 150.

930. II. **Durch Ueberführung in basisches Nitrat**[1]). Man dampft die Lösung, welche das Wismuth als Nitrat und keine andere Säure als Salpetersäure oder Essigsäure enthalten soll, beinahe zur Trockne; den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, welches man wieder durch Verdampfen verjagt, und wiederholt diese Operation zwei- oder dreimal, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr sauer reagiren. Schliesslich nimmt man den Rückstand mit einer 2 %igen Ammoniumnitrat-Lösung auf, sammelt das basische Nitrat auf einem Filter und wäscht es mit der gleichen Lösung aus.

Nach dem Trocknen führt man das Nitrat, nach I., durch Glühen in Oxyd über. Zunächst verascht man das Filter und behandelt das Product, welches metallisches Wismuth enthält, mit etwas Salpetersäure; dann verjagt man den Ueberschuss der Säure, fügt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu und glüht das Ganze.

Man kann auch die vom Filter mechanisch nicht entfernbaren kleinen Mengen des Niederschlages in Salpetersäure auflösen (§ 140).

Das basische Wismuthnitrat reisst leicht solche Metalle mit sich, welche ebenfalls geneigt sind, basische Salze zu bilden, z. B. Eisen, Quecksilber, Kupfer.

931. III. **Durch Ammoniumcarbonat.** Man behandelt die wässrige concentrirte Lösung mit Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschusse, lässt einige Zeit auf dem Wasserbade digeriren und filtrirt. Der mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird unter den oben bei dem basischen Nitrate angegebenen Vorsichtsmaassregeln geglüht.

932. IV. **Durch Schwefelwasserstoff.** Die Lösung darf keine irgendwie erheblichen Mengen von Salpetersäure enthalten; eventuell ist sie von dieser durch Abdampfen zu befreien. Sie wird alsdann mit Wasser, welches man, um die Ausscheidung von basischem Salze zu verhindern, mit Essigsäure versetzt hat, verdünnt und mit Schwefelwasserstoff, welcher eingeleitet wird, gesättigt.

Den Niederschlag sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. Ein zu langes Trocknen ist zu vermeiden, weil das Bismuthisulfid leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt.

Im Allgemeinen ist das Verfahren nicht empfehlenswerth.

Man kann ein Glühen im Rose'schen Tiegel, wie bei der Bestimmung des Kupfers, nicht anwenden.

Ein anderes Mittel, dem Niederschlage eine zum Wägen geeignete Form zu geben, besteht darin, dass man ihn durch Kaliumcyanid reducirt[2]) und das so entstandene Metall wägt.

Man bewirkt die Reduction, indem man den Niederschlag vom Filter entfernt, dieses für sich verascht und dann das Ganze in einem Porzellan-

[1]) Löwe: *J. prakt. Ch.* **74** (1858), 344.

[2]) H. Rose: *Pogg. Ann.* **91** (1854), 104, und **110** (1860), 136.

tiegel mit etwa der vier- bis fünffachen Menge Kaliumcyanid schmilzt; man muss das Schmelzen ziemlich lange und bei hoher Temperatur vornehmen.

Nimmt man die geschmolzene Masse mit Wasser auf, so erhält man das Wismuth in Form von Kügelchen, welche man zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol abwäscht, darauf trocknet und wägt.

Es ist auch vorgeschlagen[1]), das Sulfid durch ammoniakalisches Mercuricyanid in Oxyd überzuführen.

In der Regel wird man die Fällung durch Schwefelwasserstoff nicht zur Bestimmung, sondern nur zur Scheidung anwenden, das Sulfid wieder in Salpetersäure lösen und die Bestimmung nach einem anderen Verfahren ausführen.

933. V. **Durch Fällung als Oxychlorid**[2]). Die Wismuthlösung wird durch Ammoniak neutralisirt, aber nicht so weit, dass man einen bleibenden Niederschlag erhält; ist das Wismuth als Chlorid in der Lösung, so giesst man diese in eine grosse Menge Wasser; ist die Lösung salpetersauer oder schwefelsauer, was besser ist, so nimmt man statt reinen Wassers eine verdünnte Lösung von Ammoniumchlorid.

Das Wismuth wird als Oxychlorid gefällt. Nachdem sich dieses vollständig abgesetzt hat, überzeugt man sich an einem Theile der klaren Flüssigkeit, dass auf Zusatz von Wasser und eines Tropfens Ammoniumchlorid eine weitere Trübung nicht erfolgt. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und trocknet und schmilzt ihn mit Kaliumcyanid wie bei dem vorigen Verfahren; das Schmelzen kann aber bei niedrigerer Temperatur geschehen und die Reduction erfolgt leichter und schneller.

Das reducirte Wismuth wird gewogen.

934. VI. **Durch Blei.** Man behandelt die saure, essigsaure Lösung mit einem ganz blanken Streifen Blei. Das Wismuth wird gefällt. Ist das vollständig geschehen, so nimmt man den Bleistreifen heraus, wäscht das gefällte Metall durch Decantation mit kaltem, vorher ausgekochtem Wasser aus und spült es in eine gewogene Schale. Die letzten, nach dem Abgiessen verbleibenden Reste von Wasser entfernt man durch Verdampfen; man wägt schliesslich entweder das bei 150° getrocknete Metall oder das Oxyd, welches man erhält, wenn man das Metall mit Salpetersäure behandelt, die Lösung zur Trockne dampft und das Product glüht.

Man wendet dieses Verfahren bei schnell auszuführenden Bestimmungen zu Betriebszwecken an, besonders in Gegenwart von Blei.

935. VII. **Als Arsenat**[3]). Die Lösung wird möglichst genau

[1]) F. W. Schmidt: siehe § 578.
[2]) H. Rose: *Pogg. Ann.* **110** (1860), 425.
[3]) Salkowski: *J. prakt. Ch.* **104** (1868), 170.

mit Ammoniak neutralisirt, dann mit Arsensäure oder einem Alkaliarsenate und schliesslich mit reichlichen Mengen Wasser versetzt. Der Niederschlag wird auf ein tarirtes Filter gebracht, bei 120° getrocknet und gewogen. Das Product entspricht der Formel $BiAsO_4$, $^1/_2H_2O$.

Man kann den Niederschlag auch glühen. Zu dem Zwecke entfernt man ihn möglichst vollständig vom Filter, verascht dieses mit grösster Vorsicht, so dass möglichst keine Reduction stattfindet, befeuchtet die Asche mit concentrirter Salpetersäure, verdampft diese, vereinigt den Rückstand mit dem Hauptniederschlage und glüht. Das wasserfreie Arsenat entspricht der Formel $BiAsO_4$.

Obwohl das Verfahren seinem Autor nicht sehr genaue Resultate gegeben hat, scheint es doch in Rücksicht auf seine Einfachheit einer wiederholten Prüfung werth.

Vielleicht könnte man die Arsensäure durch Phosphorsäure oder, besser noch, durch Ammoniumphosphat ersetzen.

936. VIII. **Als Chromat**[1]). Die das Wismuth als Nitrat enthaltende Lösung wird durch Abdampfen möglichst neutralisirt und dann in einen nicht gar zu grossen Ueberschuss einer heissen Lösung von Kalium- (oder Ammonium-?) Dichromat gegossen.

Man erhitzt einige Minuten auf Siedehitze. Der Niederschlag, welcher orange und in seiner ganzen Masse dicht sein muss, wird auf einem tarirten Filter gesammelt, nachdem er vorher durch Decantiren mit heissem Wasser ausgewaschen war, bei 120° getrocknet und gewogen.

Das Verfahren leidet an dem Uebelstande, dass es verschiedene Bismuthichromate giebt[2]).

937. IX. **Als Sulfat.** Man behandelt die Wismuthverbindung, welche keine anderen Metalle sowie keine durch Schwefelsäure nicht zersetzbaren und nicht flüchtigen Substanzen enthalten darf, mit Schwefelsäure, dampft die Sulfatlösung in einer gewogenen Platinschale ab und wägt das Wismuth als Sulfat, nachdem die letzten Reste von Schwefelsäure durch schwaches Glühen entfernt worden sind.

Marignac[3]) hat dieses Verfahren zur Bestimmung des Atomgewichtes des Wismuths angewandt. Bailey[4]) sowohl wie A. Classen[5]) bestreiten seine völlige Zuverlässigkeit, weil bei einer Temperatur, welche zum vollständigen Verjagen der freien Schwefelsäure erforderlich ist, schon eine Zersetzung des normalen Sulfates beginnen kann.

938. X. **Durch Elektrolyse in Oxalatlösung**[6]). Es hält sehr schwer, das Wismuth als zusammenhängenden und am Platin fest-

[1]) J. Löwe: *J. prakt. Ch.* **67** (1856), 464.
[2]) Pearson: *Phil. Mag.* [4] **11** (1856), 204; Baumann: *Z. angew. Ch.* **1891**, 330.
[3]) *Z. anal. Ch.* **23** (1884), 123.
[4]) *J. ch. Soc.* **51** (1887), 676.
[5]) *J. prakt. Ch.* [N. F.] **43** (1891), 133; *Z. anal. Ch.* **30** (1891), 396.
[6]) Classen und von Reis: *B.* **14** (1881), 1626; Classen: op. cit. S. 77.

haftenden Niederschlag zu erhalten; für alle Fälle muss man eine zu dicke Auflagerung vermeiden, indem man die Elektrodenfläche recht gross wählt und nicht zu grosse Mengen Wismuth in Arbeit nimmt.

Man setzt zu der Wismuthlösung einen grossen Ueberschuss von Ammoniumoxalat und elektrolysirt kalt durch einen sehr schwachen Strom, welcher am Voltameter in der Minute etwa 0,1 cc Knallgas giebt.

Zu Beginn der Operation kommt es leicht vor, dass sich an der positiven Elektrode ein Niederschlag von Wismuthsuperoxyd abscheidet, derselbe verschwindet aber nach und nach von selbst.

Der Wismuthniederschlag wird bei unterbrochenem Strome zuerst mit Wasser, dann mit reinem absolutem Alkohol ausgewaschen, bei niedriger Temperatur getrocknet und gewogen.

Wenn sich beim Auswaschen Theilchen des Niederschlages abblättern, so sammelt man sie auf einem Filter und wägt das Oxyd, welches man durch Behandeln mit Salpetersäure und Glühen des Nitrates erhält.

938a. XI. **Durch Elektrolyse in Pyrophosphatlösung.** Nach Rüdorff[1]) verfährt man am besten so, dass man die Nitratlösung, welche höchstens 0,1 gr des Metalles und nur wenig freie Salpetersäure enthalten darf, mit einer gesättigten Lösung von Natriumpyrophosphat versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, wozu auf 0,1 gr Wismuth etwa 50 cc erforderlich sind, dann 20 cc einer gesättigten Lösung von Kaliumoxalat, 20 cc einer gesättigten Kaliumsulfatlösung und so viel Wasser zusetzt, dass das Flüssigkeitsquantum etwa 120 cc beträgt. Diese Lösung wird mit einem Strome von 4 Meidinger-Elementen elektrolysirt. Das Wismuth, welches oft erst nach 20 Stunden vollständig gefällt ist, wird durch Behandeln mit Salpetersäure und Glühen des Nitrats in Oxyd übergeführt und als solches gewogen.

939. XII. **Durch Elektrolyse in jodirter Lösung, in Gegenwart von Quecksilber**[2]). Man löst in der salzsauren Lösung ein bekanntes Gewicht von Mercurichlorid, welches etwa das Doppelte bis Fünffache des zu bestimmenden Wismuths an Quecksilber enthält, und setzt eine concentrirte Kaliumjodidlösung hinzu, bis sich der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst hat. Dann verdünnt man geeignet mit Wasser und elektrolysirt mit einem Strome, welcher zuerst 6 bis 8 cc Knallgas in der Minute giebt, welchen man aber bald auf ein Drittel ermässigt und nach und nach wieder verstärkt, bis er zuletzt wieder seine ursprüngliche Stärke hat.

Am positiven Pol scheidet sich Jod in schwammigem Zustande ab[3]). Man erkennt, dass sowohl das Wismuth wie das Quecksilber vollständig

[1]) *Z. angew. Ch.* **1892**, 199.

[2]) G. Vortmann: *B.* **24** (1891), 2760.

[3]) Es wäre zu versuchen, dieser Jodabscheidung vorzubeugen, indem man der zu elektrolysirenden Lösung Natriumsulfit zusetzt.

gefällt sind, daran, dass eine kleine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Natriumsulfit und Ammoniumsulfid klar bleibt.

Nun setzt man, ohne den Strom zu unterbrechen, ein Alkalihydrat in concentrirter Lösung unter Umrühren hinzu, bis der Jodniederschlag verschwunden ist, lässt den Strom noch eine Stunde lang einwirken und wäscht das Amalgam mit Wasser und dann mit Alkohol aus. Nach dem Trocknen wägt man. Zieht man von dem Gewichte des Amalgams das Gewicht des dem zugesetzten Mercurichlorid entsprechenden Quecksilbers ab, so erhält man das Gewicht des Wismuths.

940. Sonstige elektrolytische Verfahren. G. Vortmann[1]) empfiehlt auch die Elektrolyse der Chloridlösung nach Zusatz von Mercurichlorid und Verdünnen mit Alkohol; ferner weist er auf die Möglichkeit hin, dass, stets in Gegenwart von Quecksilber, eine mit Weinsäure oder mit Ammoniumtartrat versetzte Nitratlösung befriedigende Resultate giebt.

Thomas und Smith[2]) wenden eine Sulfatlösung oder eine saure Citratlösung oder eine Lösung mit Ammoniumcitrat an.

B. Durch Titrimetrie.

Man kennt kein einfaches und empfehlenswerthes Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Wismuths. Alle vorgeschlagenen Verfahren sind indirect, d. h. sie beruhen auf der Fällung des Wismuths als ein Salz von bekannter Zusammensetzung und auf der Bestimmung der diesem Salze entsprechenden Säure.

941. I. **Durch Chromat.** Man fällt das Wismuth als Chromat (§ 936), wäscht den Niederschlag aus und bestimmt ihn als Chromat, z. B. mittels Ferrosulfat (§ 527).

942. II. **Durch Oxalat**[3]). Die möglichst wenig saure Chromatlösung wird mit einem Ueberschusse von concentrirter Essigsäure, dann mit einer im Ueberschusse abgemessenen, titrirten Lösung von Kaliumoxalat versetzt. Der entstehende Niederschlag entspricht der Formel $KBi(C_2O_4)_2$. Nach Absitzen und Filtriren bestimmt man den Oxalatüberschuss durch Kaliumpermanganat (siehe § 464).

943. III. **Durch Jodat**[4]). Man lässt in die essigsaure Wismuthlösung eine im Ueberschusse abgemessene titrirte Lösung von Jodsäure fliessen; das Wismuth wird als Jodat gefällt. In dem Filtrate bestimmt man den Jodsäure-Ueberschuss, indem man Kaliumjodid und Schwefelsäure zusetzt und das nach der Formel

$$HJO_3 + 5\,KJ + 5\,H_2SO_4 = 5\,KHSO_4 + 3\,H_2O + 6\,J$$

ausgeschiedene Jod durch Hyposulfit titrirt.

---

[1]) G. Vortmann: l. cit. S. 2761.

[2]) *Am. ch. J.* **5** (1884), 114.

[3]) von Reis: *B.* **14** (1881), 1175; Pattison, Muir and Robbs: *Chem. Soc.* **1882**, 1.

[4]) Buisson et Ferray: *Mon. scient. de Quesneville* [3] **3** (1873), 900; *Z. anal. Ch.* **13** (1874), 61.

944. IV. **Durch Arsenat**[1]). Man fällt das Wismuth als Arsenat (siehe § 935) durch einen Ueberschuss einer titrirten Lösung von Natriumarsenat, filtrirt und bestimmt den Ueberschuss durch Uranylnitrat.

Diese letztere Titrirung wird ebenso ausgeführt wie diejenige der Phosphate durch dasselbe Reagens.

Das Verfahren ist nicht besonders empfehlenswerth.

— Wir erwähnen noch, dass De Koninck[2]) versucht hat, das Wismuth durch Stannochlorid als Metall zu fällen und dann dieses Metall durch Ferrisulfat und Kaliumpermanganat zu titriren (vergl. Bestimmung des Kupfers, § 922). Obwohl De Koninck nach diesem Verfahren keine befriedigenden Resultate erhalten, bleibt es doch der Aufmerksamkeit der Analytiker empfohlen, um es in geeigneterer Form wieder aufzunehmen.

C. Durch Colorimetrie.

945. Man hat eine colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von Wismuth vorgeschlagen, davon ausgehend, dass es als orangegelbes Oxyjodid gefällt wird, wenn man Kaliumjodid auf eine schwach saure Bismuthisulfatlösung einwirken lässt[3]).

Das Verfahren erfordert sehr grosse Aufmerksamkeit, weil ein Ueberschuss von Kaliumjodid den Niederschlag auflöst. Wahrscheinlich würde das Cadmiumjodid den Vorzug verdienen (siehe § 928, Nr. 12). Vielleicht könnte man auch ein colorimetrisches Verfahren darauf gründen, dass die Lösung in Kaliumjodid intensiv gelb gefärbt ist.

D. Durch Gasometrie.

946. Nach Baumann[4]) erhält man das Chromat $Bi_2Cr_2O_9$ als dichten, orangegelben Niederschlag, wenn man eine möglichst wenig saure Lösung von Bismuthinitrat in eine heisse Lösung von Kaliumdichromat giesst. Den Niederschlag filtrirt man nach 10 Minuten langem Kochen, wäscht ihn mit heissem Wasser aus und löst ihn in Salzsäure; die Lösung spült man in das Entwickelungsgefäss eines Azotometers oder Nitrometers über und bringt sie, nach weiterem Zusatze von Schwefelsäure, mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung. Dadurch wird die Chromsäure unter Entbindung der äquivalenten Menge Sauerstoff reducirt. Durch Auffangen des letzteren und Bestimmen seines Volumens erhält man die vorhanden gewesene Menge Chromsäure, aus welcher sich die Menge des Wismuths berechnen lässt (vergl. § 541).

---

[1]) Kuhara: *Ch. N.* **41** (1880), 153.
[2]) Nicht veröffentlichte Versuche.
[3]) F. B. Stones: *J. Soc. of ch. Ind.* **6** (1887), 416.
[4]) *Z. angew. Ch.* **1891**, 330.

Blei.

Eigenschaften des Bleis.

947. 1*. Das Blei ist blaugrau, weich und dehnbar. Es schmilzt bei 335° und verflüchtigt sich in Weissgluth. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennt es und geht in schmelzbares, gelbes Bleioxyd PbO (Glätte) über.

2. Salzsäure[1]) und Schwefelsäure greifen es bei Luftabschluss nicht an; Salpetersäure, auch verdünnte, löst es leicht:

$$3\,Pb + 8\,HNO_3 = 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NO + 4H_2O.$$

Da das entstehende Bleinitrat in concentrirter Salpetersäure schwer löslich ist, verdünnt man zum Auflösen von Blei die Säure in genügendem Maasse; anderenfalls würde das ausgeschiedene Nitrat unzersetztes Metall umhüllen und gegen fernere Angriffe durch die Säure schützen.

3. Es sind verschiedene Oxyde des Bleis bekannt (§ 948a), aber nur eine Reihe von Salzen, welche dem normalen Oxyde PbO entsprechen.

Eigenschaften der Bleisalze.

948. 1. Die Bleisalze sind farblos und im Allgemeinen in Wasser wenig löslich.

2. Das Bleichlorid ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (1 : 135), aber leicht löslich in heissem Wasser. Behandelt man eine genügend concentrirte, kalte Bleilösung mit Salzsäure oder einem gelösten Chloride, so fällt weisses, je nach der Concentration mehr oder weniger schuppig-krystallinisches Bleichlorid aus:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,HCl = PbCl_2 + 2HNO_3.$$

Im Allgemeinen wird die Löslichkeit des Bleichlorides durch kleine Mengen Salzsäure verringert, durch einen grossen Ueberschuss der Säure merklich vergrössert, so dass völlige Lösung erfolgen kann.

Das Bleichlorid ist in den Lösungen von Natriumacetat und anderen Alkalisalzen mit organischen Säureradikalen sowie in Natriumhyposulfit löslich. Es ist unlöslich in Alkohol.

3*. Die neutralen oder schwach sauren Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid:

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2\,HNO_3.$$

Enthält die Lösung Salzsäure, so entsteht bisweilen ein rother, dem Antimonsulfide ähnlicher Niederschlag Pb_2SCl_2[2]), welcher wenig beständig ist und durch längere Einwirkung des Reagens und auch schon auf Zusatz von Wasser in schwarzes PbS übergeht.

---

[1]) Anders kann sich jedoch das legirte Blei verhalten. So fand z. B. De Koninck, dass ein Amalgam, welches 37 % Blei, 38 % Zinn und 25 % Quecksilber enthielt, von Salzsäure vollständig gelöst wurde. (Nicht veröffentlichte Beobachtung.)

[2]) F. Parmentier: *C. r.* **114** (1892), 298. Es giebt auch ein entsprechendes Sulfobromid, welches beständiger ist als das Sulfochlorid.

In verdünnten Säuren ist das Bleisulfid nicht löslich, auch nicht in Alkalien, Alkalisulfiden und Kaliumcyanid. Concentrirte und auch schwach verdünnte Salzsäure löst es leicht; leitet man daher in eine salzsaure Bleilösung Schwefelwasserstoff, so kann die Lösung unverändert bleiben; sie trübt sich aber auf genügenden Zusatz von Wasser während des Einleitens, indem schwarzes Bleisulfid gefällt wird. Die Gegenwart von Calciumchlorid (und wahrscheinlich auch von anderen Chloriden) erhöht die Löslichkeit des Bleichlorides[1]).

Salpetersäure mittlerer Concentration löst das Bleisulfid unter Bildung von Nitrat; sehr concentrirte Salpetersäure wirkt als Oxydationsmittel und führt das Sulfid in Sulfat über:

$$3\,PbS + 8\,HNO_3 = 3\,PbSO_4 + 8\,NO + 4\,H_2O.$$

4. Alkalisulfide fällen Bleisulfid, welches in einem Ueberschusse des Reagens vollkommen unlöslich ist:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S = PbS + 2NaNO_3.$$

Giesst man Natriumpolysulfid in einen Ueberschuss einer Bleisalzlösung, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher sehr unbeständig ist und nach kurzer Zeit schwarz wird[2]).

5. Ammoniak giebt weisse Niederschläge von basischen Salzen, welche in einem Ueberschusse des Reagens nicht ganz unlöslich sind[3]):

$$3\,Pb(NO_3)_2 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = Pb_3O_2(NO_3)_2 + 4\,NH_4NO_3,$$

$$4\,PbCl_2 + 6\,NH_3 + 3\,H_2O = Pb_4O_3Cl_2 + 6\,NH_4Cl.$$

In essigsaurer Lösung bildet sich nur ein schwacher Niederschlag, und zwar um so weniger, je höher die Temperatur ist; in Gegenwart von Ammoniumacetat kann die ammoniakalische Flüssigkeit sogar klar bleiben. Es erklärt sich das durch die aussergewöhnliche Löslichkeit des basischen Bleiacetates.

6. Alkalihydrate geben weisses, amorphes, normales Bleihydroxyd:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,KOH = Pb(OH)_2 + 2\,KNO_3.$$

Der Niederschlag ist in einem Ueberschusse des Reagens leicht löslich, indem sich ein Plumbit des Kaliums (K_2PbO_2) oder des Natriums bildet. In Gegenwart eines Silbersalzes entsteht ein gelber Niederschlag von Silberplumbit, welcher in Alkalien unlöslich ist; seine Constitution ist noch nicht sicher bekannt[4]).

Ein Zusatz von Brom zu einer Alkaliplumbitlösung bewirkt die Fällung von braunschwarzem Bioxyd[5]).

Wasserstoffsuperoxyd, in eine Alkaliplumbitlösung gegossen, ruft denselben Niederschlag von Bioxyd hervor; dieser bleibt aber nicht be-

[1]) K. H. Mertons: *Pharmac. Centrh.* **34** (1893), 273.

[2]) Nicht veröffentlichte Beobachtung von De Koninck.

[3]) Unveröffentlichte Versuche von A. Westphal.

[4]) Wöhler: *Pogg. Ann.* **41** (1837), 344; H. Rose: *Pogg. Ann.* **101** (1857), 503. Krutwig: *B.* **15** (1882), 307; Aston: *Chem. Soc.* **1891**, I, 1093; F. Bullnheimer: *B.* **31** (1898), 1287.

[5]) L. Medicus: *B.* **25** (1892), 2490.

stehen, sondern verschwindet unter Entwickelung von Sauerstoff[1]) (vergl. § 611, Nr. 4).

Dagegen wird durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd das Blei als Superoxydhydrat vollständig gefällt. Der Niederschlag ist flockig und sein Aussehen erinnert an Ferrihydrat, nur dass seine Farbe viel heller ist. Beim Stehen und besonders beim Erwärmen nimmt der Niederschlag blättrig-krystallinisches Gefüge an.

7. Mit Carbonaten der fixen Alkalien erhält man Niederschläge von basischen Carbonaten, welche in einem Ueberschusse des Reagens nicht ganz unlöslich sind und deren Zusammensetzung mit Temperatur und Concentration wechselt.

8. Ammoniumcarbonat fällt normales Bleicarbonat $PbCO_3$, welches in einem Ueberschusse des Reagens fast ganz unlöslich ist:

$$Pb(NO_3)_2 + Am_2CO_3 = PbCO_3 + 2\,AmNO_3.$$

9*. Kaliumchromat ruft in den neutralen oder essigsauren Bleilösungen einen gelben Niederschlag von Bleichromat hervor:

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2\,KNO_3.$$

Dieses Salz ist in Essigsäure unlöslich, schwach löslich in verdünnter Salpetersäure, löslich, wie fast alle Bleiverbindungen, in Alkalihydrat, auch löslich in ammoniakalischem Ammoniumtartrat, aber viel weniger als das Bleisulfat.

10. Alkaliphosphate fällen weisses Tribleiphosphat $Pb_3(PO_4)_2$, welches in verdünnter Essigsäure unlöslich ist.

11. Ammoniummolybdat fällt aus einer essigsauren Bleilösung weisses Bleimolybdat $PbMoO_4$, welches in Essigsäure unlöslich ist.

12. Kaliumjodid ruft in nicht zu verdünnten Bleilösungen einen lebhaft gelben Niederschlag von Bleijodid hervor, welcher in 1200 Th. kalten und in etwa 200 Th. siedenden Wassers löslich, in einem Ueberschusse des Reagens nicht erheblich löslich ist.

Mit Kaliumjodid in sehr concentrirter Lösung bildet aber Bleijodid ein weisses Doppeljodid, welches in der Wärme sehr leicht löslich ist. Auf Zusatz ziemlich reichlicher Mengen kalten Wassers wird dieses Doppelsalz zerlegt und es scheidet sich Bleijodid ab.

13. Kaliumcyanid fällt aus neutralen Lösungen des Acetates und des Nitrates weisses Bleicyanid, welches in Wasser und in Lösungen neutraler Alkalisalze unlöslich ist.

14*. Schwefelsäure und Sulfatlösungen fällen aus neutralen oder sauren Bleilösungen einen weissen, körnigen, sehr schweren Niederschlag von Bleisulfat[2]):

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3.$$

---

[1]) De Koninck: nicht veröffentlichte Beobachtungen.

[2]) Bei der Benutzung von Schwefelsäure ist darauf zu achten, dass die Säure verdünnt angewandt werde, um ein plötzliches starkes Erhitzen der Flüssigkeit und dadurch leicht entstehende Unglücksfälle zu verhüten.

Das Bleisulfat ist in reinem Wasser fast ganz unlöslich; es ist unlöslich in Alkohol. Viel concentrirte Schwefelsäure löst geringe Mengen Bleisulfat in der Kälte sehr langsam, in der Hitze bedeutend schneller, vollständig auf, die verdünnte Säure dagegen nichts[1]). Salzsäure und Salpetersäure lösen merkliche Mengen, besonders in der Wärme.

Es ergiebt sich hieraus, dass aus einer sehr verdünnten Lösung und aus einer Lösung, welche erhebliche Mengen Salzsäure oder Salpetersäure enthält, das Blei als Sulfat nur dann vollständig gefällt wird, wenn man der Flüssigkeit einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure giebt, dann, um die genannten Säuren zu entfernen, stark concentrirt und schliesslich wieder mit Wasser aufnimmt.

Das Bleisulfat ist in Alkalihydraten und in einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumtartrat löslich. Setzt man zu dieser Lösung eine Säure, vornehmlich Schwefelsäure, so fällt das Bleisulfat in Folge der Neutralisation des Lösungsmittels wieder aus.

Ferner ist das Sulfat sehr löslich in den Hyposulfiten der Alkalien und in Ammoniumacetat; auch ist es ziemlich löslich in Alkalichloriden und in vielen anderen Salzen.

Durch Behandeln mit einer Lösung von Alkalicarbonat wird das Bleisulfat in Carbonat übergeführt (vergl. § 482, Nr. 9).

Bei schwacher Rothgluth ist Bleisulfat beständig; durch starkes Erhitzen wird es zersetzt[2]).

15. Die Hypochlorite der Alkalien, ebenso Brom und Chlor fällen in Gegenwart von basischen Oxyden oder Hydroxyden einen dunkelbraunen Niederschlag von Bleisuperoxyd (s. Nr. 6 u. § 611, Nr. 16 u. 17).

16. Wasserstoffsuperoxyd fällt unter gewissen Bedingungen ebenfalls Bleisuperoxyd (vergl. Nr. 6).

17. Kaliumpermanganat bewirkt ebenfalls die Fällung von Bleisuperoxyd, wenn ein basisches Oxyd, z. B. Zinkoxyd, zugegen ist; dem Niederschlage ist Mangansuperoxyd beigemischt, welches durch die Reduction des Permanganates entsteht (vergl. § 611, Nr. 15):

$$3Pb(NO_3)_2 + K_2Mn_2O_8 + 2ZnO = 3PbO_2 + 2MnO_2 + 2KNO_3 + 2Zn(NO_3)_2$$ [3]).

18. Zink und Cadmium fällen das Blei aus seinen neutralen oder sauren Lösungen in Form metallischer Blättchen:

$$PbCl_2 + Zn = ZnCl_2 + Pb.$$

19. Bleisalze färben Flussmittel nicht.

---

[1]) A. Westphal: nicht veröffentlichte Versuche.

[2]) Boussingault: *C. r.* **64** (1867), 1160.

[3]) Die Natur und selbst die Zusammensetzung des Niederschlages ($3PbO_2 + 2MnO_2$) dürfte noch nicht als aufgeklärt zu betrachten sein. Behandelt man ihn mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, so entsteht eine violette Lösung, welche genau der Farbe des Permanganates gleicht. Die Constitution könnte auch durch die (dualistische) Formel $3PbO + Mn_2O_7$ ihren Ausdruck finden. — Wir machen bei dieser Gelegenheit auf die vielfachen Analogien zwischen dem Bleioxyde und dem Manganoxyde aufmerksam.

20. Auf Kohle im Reductionsfeuer mit Soda erhitzt, werden Bleisalze leicht reducirt und geben dehnbare Metallkügelchen. Gleichzeitig entsteht auf der Kohle ein gelblicher Beschlag von Oxyd. Unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kaliumjodid erhitzt, geben sie einen gelben Jodidbeschlag[1]). (Vergl. § 928, No. 16.)

21*. In den Reductionsraum einer Flamme gebracht, färben sie den Flammenkörper violett und die Spitze blass blaugrün.

Die verschiedenen charakteristischen Beschläge, welche man nach dem Bunsen'schen Verfahren erhält, sind: Metall-, Oxyd-, Jodid- und Sulfid-Beschlag.

Der Metallbeschlag ist schwarz, sammetartig oder glänzend, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure.

Der Oxydbeschlag ist blassgelb, in geringer Menge nicht sichtbar; Stannochlorid giebt, auch in Gegenwart eines Alkalihydrates, mit diesem Oxyde keine bemerkenswerthe Erscheinung, wodurch es sich vom Wismuthoxyde unterscheidet; mit einer alkalischen Lösung eines Alkalihypobromites befeuchtet, verwandelt es sich in braunes Superoxyd, dessen Farbe in Braungelb übergeht[2]).

Der Jodidbeschlag ist intensiv gelb; Wasserdampf bringt ihn nicht zum Verschwinden, wohl aber Ammoniakdampf; beim Erhitzen erscheint er wieder.

Unter dem Einflusse von Schwefelwasserstoffgas oder von Ammoniumsulfid-Dämpfen nehmen die Beschläge des Oxydes und des Jodides eine ganz eigenthümliche mahagonibraune Farbe an (Oxysulfid?); bei längerer Einwirkung des Reagens wird der Beschlag schliesslich grauschwarz (Bleisulfid). (Siehe die Tabelle Bd. I, S. 184.)

Eigenschaften der Bleioxyde[3]).

948a. Die wichtigsten Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff sind: Bleioxyd PbO; Mennige, welche man wesentlich als eine der Formel Pb_3O_4 entsprechende Verbindung ansieht; Bleisuperoxyd, PbO_2. Ihre besonderen auffälligsten Eigenschaften sind folgende:

1*. Farbe: das Bleioxyd ist gelb; die mennigartigen Oxyde roth; das Superoxyd braunschwarz.

2. Die Oxyde, welche mehr Sauerstoff enthalten als das Oxyd PbO, geben, auf genügend hohe Temperatur erhitzt, den das normale Oxyd übersteigenden, sog. disponiblen Sauerstoff ab.

3*. Salpetersäure löst das Bleioxyd ohne Zersetzung auf:

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O.$$

---

[1]) Cornwell: *Ch. N.* **34** (1876), 37. — von Kobell (l. cit.) hat die Reaction schon 1871 angegeben.

[2]) De Koninck: nicht bekannt gegebene Reaction.

[3]) Vergl. § 612: Eigenschaften der Manganioxyde.

Sie zersetzt die intermediären Oxyde, die Mennige, unter Zurücklassung von Superoxyd:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 = 2Pb(NO_3)_2 + PbO_2 + 2H_2O.$$

Auf das Superoxyd ist sie ohne Wirkung, vorausgesetzt natürlich, dass nicht gleichzeitig reducirend wirkende Substanzen vorhanden sind.

4. Salzsäure führt das normale Bleioxyd in Chlorid über, ohne dass Chlor entwickelt wird:

$$PbO + 2HCl = PbCl_2 + H_2O.$$

Alle Oxyde mit mehr Sauerstoff geben mit Salzsäure Bleichlorid und Chlor:

$$Pb_3O_4 + 8HCl = 3PbCl_2 + 2Cl + 4H_2O,$$
$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + 2Cl + 2H_2O.$$

Bei allen diesen Reactionen ist die Menge des frei werdenden Chlors dem disponiblen Sauerstoffe proportional, d. h. demjenigen Sauerstoffe, welchen die Verbindungen mehr enthalten, als zur Bildung von Bleioxyd mit dem in ihnen enthaltenen Blei nöthig ist (vergl. § 612, Bemerkung).

5. Das Bleioxyd ist ohne Einwirkung auf Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure.

Die Mennige und das Bleisuperoxyd dagegen geben, in gleicher Weise behandelt, Sulfat oder Nitrat, bei gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure:

$$Pb_3O_4 + H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 3PbSO_4 + 4H_2O + 2CO_2$$
$$PbO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Die Menge der frei werdenden Kohlensäure ist dem disponiblen Sauerstoffe der betr. Verbindung proportional.

Bestimmung des Bleis.

A. Durch Wägung.

949. I. **Durch Glühen.** Man erhält das Blei als Oxyd unter genau denselben Bedingungen wie das Wismuth (§ 929), durch Glühen des Hydroxydes, des Carbonates, des Nitrates und ferner der Mennige und des Bleisuperoxydes. Wie das Wismuthoxyd greift auch das Bleioxyd in geschmolzenem Zustande die Porzellantiegel sehr stark an.

950. II. **Durch Ammoniumcarbonat.** Man behandelt die Bleilösung mit Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschusse und etwas Ammoniak und erwärmt mässig. Der mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird durch mässiges Glühen in Oxyd übergeführt. Da das Bleioxyd sehr leicht reducirbar ist, muss man mit allen den Vorsichtsmaassregeln arbeiten, welche wir gelegentlich der Bestimmung des Wismuths angegeben haben (§ 931).

951. III. **Durch Schwefelsäure.** Von allen Verfahren zur Bestimmung des Bleis ist dasjenige durch Schwefelsäure das weitaus wichtigste.

Je nach verschiedenen Umständen ist die Art zu arbeiten in verschiedener Weise abzuändern.

Ist die Bleiverbindung ein Oxyd oder ein Derivat einer flüchtigen Säure oder ist sie mit flüchtigen Substanzen gemischt, so bringt man die Probe in eine tarirte Schale, setzt Schwefelsäure im Ueberschusse hinzu und verjagt diesen Ueberschuss durch Abdampfen; schliesslich erhitzt man zu mässigem Glühen.

Ist die Lösung, welche das Blei enthält, durchaus frei von Substanzen, welche in Gegenwart von Schwefelsäure durch Alkohol gefällt werden können, so giebt man verdünnte Schwefelsäure in einem Ueberschusse hinzu und dann das doppelte Volumen des Gemisches an Alkohol von 95 %; nachdem man während mehrerer Stunden hat absitzen lassen, filtrirt man, wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus und trocknet.

Das Glühen erfordert gewisse Vorsicht. Hat man den Niederschlag so weit als möglich vom Filter entfernt, so verascht man dieses in einem Porzellantiegel, befeuchtet die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure, fügt dann einen Tropfen Schwefelsäure zu, vereinigt hiermit die Hauptmenge des Niederschlages und erhitzt, indem man die Temperatur allmählich bis zur dunklen Rothgluth steigert.

Enthält die zu analysirende Bleilösung ausser Blei andere Substanzen, welche durch Alkohol gefällt werden, so operirt man in folgender Weise. Die ziemlich concentrirte Lösung wird mit einem starken Ueberschusse von ca. 50 %iger[1]) Schwefelsäure versetzt; nach gutem Abklären filtrirt man und wäscht den Niederschlag mit sehr verdünnter Schwefelsäure aus; alsdann nimmt man das Filtrat zu einer etwaigen Weiterbehandlung fort und wäscht mit Alkohol aus. Schliesslich wird der Niederschlag, wie vorstehend angegeben wurde, behandelt.

Das Auswaschen mit Alkohol hat zum Zweck, die Schwefelsäure, von welcher das Papier durchdrungen ist, zu entfernen. Würde man das unterlassen, so würde die beim Trocknen des Niederschlages concentrirter werdende Säure das Filter verkohlen, es brüchig machen und alle weiteren Operationen mindestens sehr erschweren.

Wir haben bereits gesagt, dass Salpetersäure und Salzsäure das Bleisulfat ziemlich leicht lösen. Enthält daher die Bleilösung diese Säuren, so müssen sie durch Abdampfen entfernt werden, entweder vor oder, besser, nach dem Zusatze von Schwefelsäure, jedenfalls aber vor dem Zusatze von Alkohol, wenn dieser angewandt werden darf.

Das Abdampfungsproduct nimmt man, je nach den Umständen, mit Wasser und Alkohol oder mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf.

---

[1]) Siehe § 948, Nr. 14, über die Löslichkeit des Bleisulfates.

952. IV. **Durch Alkalichromate**[1]). Ist die Lösung neutral, so säuert man sie mit Essigsäure an; ist sie sauer, so neutralisirt man sie theilweise mit Ammoniak und giebt einen Ueberschuss von Alkaliacetat hinzu. Die Fällung geschieht durch Ammonium- oder Kalium-Monochromat, von welchem man so viel zusetzt, dass die Flüssigkeit gerade gefärbt wird. Die Bestimmung wird so weitergeführt, wie die Bestimmung der Chromate durch ein Bleisalz (§ 525).

953. V. **Als Chlorid.** Dieses selten anwendbare Verfahren besteht darin, dass man die Lösung mit einem Ueberschusse von Salzsäure behandelt, dann durch Abdampfen stark concentrirt, den Rückstand mit Alkohol, welchem man etwas Aether zugesetzt hat, aufnimmt, das Bleichlorid auf einem gewogenen Filter sammelt und nach dem Trocknen bei 100° wägt. Das Auswaschen muss mit ätherhaltigem Alkohol geschehen.

954. VI. **Durch Schwefelwasserstoff.** Das Blei kann aus alkalischer Lösung, d. h. in Gegenwart eines Alkalihydrates oder eines Tartrates, oder auch aus saurer Lösung als Sulfid gefällt werden. In letzterem Falle ist es gut, wenn keine Chloride vorhanden sind, weil sich in deren Gegenwart die Bildung von Chlorosulfid kaum vermeiden lässt[2]), welches weder durch Schwefelwasserstoff, noch selbst durch Schwefelammonium in reines Sulfid übergeführt wird.

Enthält die Lösung, wie es gewöhnlich der Fall ist, Salpetersäure, so ist ein etwaiger grosser Ueberschuss dieser Säure durch Abdampfen zu entfernen; ausserdem muss aber die Lösung stark verdünnt werden. Bei Abwesenheit fremder Metalle, welche, wie z. B. das Zink, durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung gefällt werden, setzt man vortheilhaft ein Alkaliacetat hinzu.

In welcher Art man aber das Sulfid fällen mag, stets ist darauf zu achten, dass man in der Kälte arbeitet.

Der auf einem Filter gesammelte und mit der üblichen Vorsicht ausgewaschene Niederschlag kann in einem Rose'schen Tiegel nach Zusatz von Schwefel unter Wasserstoff oder in einem Strome von Schwefelwasserstoff geglüht werden. Es ist aber nicht ganz leicht die richtige Temperatur zu treffen; glüht man zu schwach, so bleibt leicht etwas überschüssiger Schwefel zurück und bei zu hoher Temperatur erhält man ein zu geringes Gewicht, theils weil sich Bleisulfid verflüchtigt, theils weil sich eine niedrigere Schwefelungsstufe bildet[3]).

Am sichersten behandelt man das Sulfid, indem man es in Sulfat überführt. Man entfernt es möglichst vollständig vom Filter und verascht dieses für sich in einem gewogenen, geräumigen Porzellantiegel. Das kann bei verhältnissmässig sehr niedriger Temperatur geschehen, so dass das Filter eben verglimmt und eine Bleiverflüchtigung ausgeschlossen

[1]) W. Diehl: *Chem. Ind.* **6** (1883), 157.

[2]) R. Fresenius: *Anl. z. quant. Anal.*, 6. Aufl., 1875, S. 314.

[3]) A. Souchay hat das Verfahren speciell studirt (*Z. anal. Ch.* **4** (1865), 63).

ist. Nun bringt man die Hauptmenge des Niederschlages hinzu und lässt in den mit einem Uhrglase möglichst bedeckt zu haltenden Tiegel tropfenweise starke Salpetersäure fliessen, etwa aus einer Pipette, bis man aus dem Aufhören nitroser Dämpfe schliessen kann, dass eine weitere Einwirkung nicht mehr stattfindet. Alsdann erwärmt man, anfangs ohne das Uhrglas abzunehmen; erst wenn auch jetzt ein weiterer Angriff durch die Säure nicht mehr stattfindet, spritzt man das Uhrglas mit recht wenig Wasser ab, setzt, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses, mässig verdünnte Schwefelsäure hinzu, dampft vorsichtig zur Trockne und erhitzt zu mässigem Glühen. Sollten nicht deutlich erkennbare, schwere, weisse Dämpfe von Schwefelsäure beim Abrauchen entweichen, so setzt man etwas warmes Wassser und nochmals Schwefelsäure hinzu und verfährt in gleicher Weise. Wägt man Tiegel und Inhalt, so erfährt man aus der Gewichtszunahme die Menge deş erhaltenen Bleisulfates.

955. VII. **Durch Fällung als Superoxyd.** Dieses neuerdings[1]) wieder aufgenommene Verfahren besteht darin, dass man die Bleilösung durch Alkalihydrat stark alkalisch macht und mit einem mit Bromdämpfen beladenen Luftstrome (vergl. Bestimmung des Mangans § 623) behandelt. Unter diesen Umständen wird das Blei als Superoxyd gefällt, welches man auf einem Filter sammelt und entweder durch einfaches Glühen in Oxyd oder durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen in Sulfat überführt.

Man kann auch, und das scheint im Vergleiche zu dem angegebenen Verfahren den Vorzug zu verdienen, das Blei durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd als Bleisuperoxydhydrat fällen.

956. VIII. **Durch Schmelzen mit Kaliumcyanid.** Fast alle Bleiverbindungen (die Chromate machen eine Ausnahme) können durch Schmelzen mit Kaliumcyanid, ähnlich wie die Wismuthverbindungen (vergl. § 932), zu Metall reducirt werden, welches man nach Behandeln der Schmelze mit Wasser als Kügelchen gewinnt.

Wir erwähnen dieses Verfahren nur, aber nicht als besonders empfehlenswerth.

957. Bestimmung durch Elektrolyse[2]). Man kann durch Elektrolyse das Blei entweder am negativen Pole als Metall, wie viele andere Metalle, oder am positiven Pole als Superoxyd wie das Mangan abscheiden.

Wirkt der Elektrolyt nicht reducirend und hat er das Bestreben,

---

[1]) Das Verfahren wurde zuerst von Rivot, Beudant und Daguin (*Ann. d. M.* [5] **4** (1853), 122) angegeben und dann von H. Rose (*Pogg. Ann.* **110** (1860), 411) näher studirt. Kürzlich ist es wieder von L. Medicus (*B.* **25** (1892), 2490) in Vorschlag gebracht worden.

[2]) A. Classen: op. cit. S. 79; G. Vortmann: *B.* **24** (1891), 2756; W. C. May: *Sill. Am. J.* [3] **6** (1875), 255; Mansfelder Ober-B.- u. H.-Dir.: *Z. anal. Ch.* **11** (1872), 9; Riban: op. cit. S. 153; B. Neumann: *Ch.-Z.* **20** (1896), 381.

das Metall aufzulösen, so erhält man das Superoxyd; im entgegengesetzten Falle kann man das Metall erhalten.

Das so erhaltene Metall bildet einen nur schwer haftenden und wenig zusammenhängenden Niederschlag; es hat die weitere unvortheilhafte Eigenschaft, dass es sich beim Auswaschen und Trocknen leicht oxydirt. Diesem Uebelstande kann man durch Amalgamation vorbeugen (G. Vortmann).

958. IX. **Elektrolytische Fällung des Bleis als Metall aus saurer Lösung** (G. Vortmann). Man löst das zu analysirende Bleisalz und gleichzeitig eine gewogene Menge Mercurichlorid in Wasser. Zu der Lösung setzt man 3 bis 5 gr Natriumacetat und dann einige Cubikcentimeter einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit. Es entsteht ein weisser Niederschlag, welchen man in Essigsäure auflöst. Erst die so erhaltene, gelbe, ganz klare Lösung unterwirft man der Elektrolyse.

Sollte sich während des Elektrolysirens an dem positiven Pole Superoxyd ausscheiden, so bringt man dieses durch einige Tropfen der Nitritlösung zum Verschwinden.

Der Niederschlag von Bleiamalgam wird bei unterbrochenem Strome schnell nach einander mit Wasser, mit Alkohol und mit Aether ausgewaschen, sodann in einem Luftstrome und endlich in einem Exsiccator getrocknet.

959. X. **Elektrolytische Fällung des Bleis als Metall aus alkalischer Lösung** (G. Vortmann). Das Verfahren, welches der Verfasser selbst wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich das Blei unter den Versuchsbedingungen oxydirt, nicht besonders empfiehlt, besteht darin, dass man die Bleilösung nach Zusatz von Mercurichlorid, Natriumtartrat, Natronhydrat und einem Ueberschusse von Kaliumjodid, ohne welches letztere das Quecksilber gefällt würde, elektrolysirt.

960. XI. **Elektrolytische Fällung des Bleis als Superoxyd**[1]. Das Blei wird in Nitrat übergeführt; die Lösung darf höchstens 1 gr Metall enthalten und muss frei von Chloriden sein. Man setzt ihr concentrirte Salpetersäure (1,36 sp. G.) zu, deren Menge von der Temperatur, bei welcher man arbeiten will, und von der anzuwendenden Stromdichte abhängig ist.

Andererseits ist der Strom von dem Zustande der Elektroden-Oberfläche abhängig. Ist die Oberfläche vollständig glatt und blank, so genügt ein Strom von $^5/_{100}$ Ampères auf den Quadratdecimeter, während bei einer matten Oberfläche ein Strom von 0,5 Ampères erforderlich ist, um einen haftenden Niederschlag su erhalten.

A. Classen[2]) erzielt nach Mattirung der Oberfläche durch Sand

---

[1]) Nach von Miller und Kiliani: op. cit. S. 182. Siehe auch A. Kraichgauer: *B.* **27** (1894), 315 und *Z. anorg. Ch.* **9** (1895), 89.

[2]) *B.* **27** (1894), 163.

einen haftenden Niederschlag mit einem Strome von 1,3 bis 1,7 Amp. bei einer Temperatur von 50 bis 60°.

Die Menge der Salpetersäure lässt sich nach folgenden Maassgaben regeln:

für einen Strom von	bei Elektrolysirung	Volumen %
0,05 Amp. auf 1 □dm	in der Wärme	2
„ „ „	in der Kälte	10
0,5 „ „	in der Wärme	7
„ „ „	in der Kälte	20

Wärme und Bewegung der Flüssigkeit befördern in hohem Grade die Schnelligkeit der Elektrolyse.

Der Niederschlag ist im Allgemeinen schwarz; ist seine Menge sehr gering, so erscheint er braun und irisirend. Ist die als Elektrode dienende Schale in gutem Zustande, so haftet er sehr gut und ist bisweilen krystallinisch. Man wäscht ihn mit Wasser bei unterbrochenem Strome aus.

Lösen sich während des Auswaschens Theile des Superoxydes ab, so sammelt man sie auf einem kleinen Filter und bestimmt sie, nach Ueberführen in Oxyd durch Glühen, für sich.

Die mit einem Uhrglase bedeckte Elektrodenschale wird auf etwa 200° erhitzt, um das Superoxyd vollständig zu entwässern.

Ist die zu elektrolysirende Lösung zu wenig sauer, so kann sich Blei als Metall an der negativen Elektrode abscheiden. Setzt man die Operation unnöthig lange fort, nachdem die Fällung vollständig war, so löst sich Superoxyd wieder auf. Wendet man endlich einen zu schwachen Strom an, bei gleichzeitig vorhandenem grossem Säureüberschusse, und arbeitet man in der Kälte, so wird der Niederschlag nicht haftend.

Um die Schale zu reinigen, spült man mit einer warmen Lösung von Oxalsäure in verdünnter Salpetersäure aus.

961. XII. **Durch Reduction zu Metall mittels Zink oder Cadmium oder Eisen.** Die meisten Bleiverbindungen werden durch Zink oder Cadmium in Gegenwart von Salzsäure zu metallischem Blei reducirt. Auch Bleisulfid verhält sich so, nachdem es zuerst als Chlorid gelöst worden ist. Ausserdem wird diese Verbindung (Bleiglanz) durch Schmelzen mit Eisen zu Metall reducirt.

In Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes, werden wir diesen Verfahren unter der Ueberschrift: „Technische Bestimmung des Bleis" einen besonderen Abschnitt widmen, aber erst, nachdem wir die anderen allgemeinen Verfahren zur Bestimmung des Bleis besprochen haben werden.

B. Durch Titrimetrie.

962. I. **Durch Natriumsulfid.** Flores Domonte[1]) titrirt das Blei in der Wärme, in Gegenwart eines Ueberschusses von Kalihydrat,

[1]) H. Schwarz: *Ueber die Maassanalyse* (Braunschweig 1850), S. 86.

mit einer titrirten Lösung von Natriumsulfid bis zum Aufhören der Bildung eines Niederschlages.

Nach Mohr soll das Bleisulfid Alkalisulfid mitreissen, wodurch das Verfahren ungenau wird.

Vor einigen Jahren ist das Verfahren von F. Casamajor[1]) wieder aufgenommen worden.

963. II. **Durch Einwirkung von Silbernitrat auf Bleisulfid.** C. Balling hat vorgeschlagen, das Blei wie das Zink (§ 676) durch Zersetzung des gefällten Sulfides mittels Silbernitrat zu bestimmen.

Das Verfahren dürfte sich praktisch nicht bewähren, weil es kaum möglich zu sein scheint, weder aus salzsaurer noch aus alkalischer Lösung reines Bleisulfid zu fällen.

Dasselbe Hinderniss steht auch dem von J. Hanus[2]) angegebenen Verfahren entgegen, das Bleisulfid mit Ferrisulfat zu behandeln und das gebildete Ferrosalz durch Permanganat zu titriren (vergl. die Bestimmung des Zinks § 677).

964. III. **Durch Kaliumsulfat.** Mohr hat folgendes Verfahren beschrieben: Die neutrale Bleilösung wird mit einer titrirten Sulfatlösung so lange versetzt, bis ein Tüpfelversuch auf Papier, welches mit Kaliumjodid getränkt ist, keine Spur einer Gelbfärbung (Bleijodid) mehr hervorruft.

Die Sulfatlösung wird nach der directen Methode bereitet.

965. IV. **Durch Alkalimetrie.** Derselbe Forscher schlägt für die Bestimmung des Bleis das folgende allgemeine Verfahren vor. Das Blei wird als Carbonat gefällt und dieses wird dann alkalimetrisch bestimmt. Das Verfahren ist zu allgemein, als dass es eine häufige Anwendung finden könnte (siehe § 348).

966. V. **Durch Kaliumferrocyanid**[3]). Man lässt in die Bleilösung eine titrirte Lösung von Kaliumferrocyanid einfliessen, bis ein Tüpfelversuch mit Ferrichlorid keine Blaufärbung mehr giebt.

967. VI. **Durch ein Alkalichromat**[4]). Dieses Verfahren verdient wohl den Vorzug vor allen anderen titrimetrischen Verfahren zur Bestimmung des Bleis. Es lässt sich in doppelter Form anwenden:

A. Directe Titrirung. Die neutrale oder sehr schwach saure Bleilösung wird durch Zusatz eines Alkaliacetates essigsauer gemacht. Ist das Blei als Sulfat vorhanden, so ist dieses durch Behandeln mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Ammoniumacetat in Lösung überzuführen. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt und mit einer titrirten Lösung von Kaliumchromat oder -Dichromat versetzt, bis ein leichter

---

[1]) *Ann. de ch. et de phys.* [5] **26** (1882), 141.

[2]) *Z. anorg. Ch.* **17** (1898), 111.

[3]) Gräger: *J. prakt. Ch.* **96** (1865), 330.

[4]) H. Schwarz: *Dingl.* **127** (1853), 55 und **169** (1863), 284; W. Diehl: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 306.

Ueberschuss dieses Reagens entweder an der schwach gelben Färbung der Flüssigkeit oder durch eine Tüpfelprobe mit Silbernitrat, welches einen rothen Niederschlag bewirkt, erkannt wird.

Die Chromatlösung wird nach der directen Methode (§ 528) hergestellt; den Titer kann man maassanalytisch durch reines Bleinitrat controlliren.

B. Durch Zurücktitriren. Man giebt zu der Bleilösung einen geringen Ueberschuss von titrirter Chromatlösung unter den soeben angegebenen Bedingungen, filtrirt und bestimmt den Ueberschuss im Filtrate nach einem der Verfahren, welche wir bei Bestimmung der Chromate (§§ 527 ff.) beschrieben haben[1]).

968. VII. **Durch Ammoniummolybdat**[2]). Das Verfahren beruht darauf, dass Bleimolybdat, $PbMoO_4$, in verdünnter Essigsäure unlöslich ist und dass ein lösliches Molybdat mit Tannin eine, noch bei sehr grosser Verdünnung erkennbare, blutrothe bis gelbliche Färbung annimmt.

Man macht die Bleilösung wie bei dem vorigen Verfahren essigsauer und lässt in dieselbe eine titrirte Lösung von Ammoniummolybdat fliessen. Der entstehende Niederschlag von weissem Bleimolybdat setzt sich, besonders beim Umrühren, schnell ab. Man könnte also die Endreaction schon am Aufhören der Bildung eines Niederschlages erkennen. Der Verfasser zieht aber eine Tüpfelprobe vor, welche er so ausführt, dass er einen Tropfen der geklärten Flüssigkeit auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen Tanninlösung in Berührung bringt, bis sich ein geringer Ueberschuss von Ammoniummolybdat durch das Entstehen einer deutlichen Orangefärbung zu erkennen giebt.

Die titrirte Molybdänlösung wird am besten experimentell bereitet. Man löst 20 gr reines krystallisirtes Ammoniummolybdat in 700 bis 800 cc Wasser, nimmt die verbleibende Trübung durch verdünntes Ammoniak fort und füllt auf 1 Liter auf. Ein Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht etwa 0,025 gr Bleioxyd (0,232 gr Blei). Zum Einstellen dieser Lösung kann man Bleimetall, welches im Handel in grosser Reinheit vorkommt, benutzen, indem man aus ihm nach der directen Methode eine neutrale Lösung von Bleinitrat herstellt. Die Tanninlösung enthalte auf 30 cc Wasser etwa 1 gr reinstes käufliches Tannin.

Das Verfahren scheint einer genauen Prüfung wohl werth zu sein.

969. VIII. **Durch Kaliumpermanganat.** Margueritte[3]), welchem

---

[1]) H. Schwarz wandte das Verfahren der Titrirung durch Chromat in der Art an, dass er das Bleichromat durch eine gemessene Menge eines Ferrosalzes zersetzte und den Ueberschuss von Ferrosalz durch Kaliumpermanganat bestimmte (*Nachträge zur Maassanalyse*, 1853, S. 31). Siehe auch A. S. Cushman und J. Hayes: *J. am. ch. Soc.* **17** (1895), 900.

[2]) C. Schindler: *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 137; H. Alexander: *The Engineering and Mining J.*, April 1893.

[3]) Nach H. Schwarz: *Ueber die Maassanalyse*, S. 87. Wir haben keine Abhandlung von Margueritte über dieses Verfahren finden können.

wir die Einführung des Kaliumpermanganates in die Analyse zur Bestimmung des Eisens verdanken, hat, nach H. Schwarz, die Anwendung dieses Reagens auch zur Bestimmung des Bleis vorgeschlagen. Er lässt das Permanganat auf eine heisse alkalische Bleilösung einwirken und erhält nach der Formel

$$3\,PbO + K_2Mn_2O_8 + H_2O = 3\,PbO_2 + 2\,MnO_2 + 2\,KOH$$

einen aus Bleisuperoxyd und aus Mangansuperoxyd bestehenden Niederschlag. Die Beendigung der Reaction wird, wie bei der ähnlichen Manganbestimmung (siehe § 634), an der Färbung der Flüssigkeit erkannt.

In dieser Form hat das Verfahren offenbar keine befriedigenden Resultate gegeben; es ist daher auch in Vergessenheit gekommen. In veränderter Form ist es von Haswell[1]) wieder aufgenommen worden.

Die Aehnlichkeiten, welche die Reactionen der Bleisalze und der Manganosalze zeigen, treten bei dem ursprünglichen Margueritte'schen Verfahren deutlicher hervor, als bei dem Haswell'schen. Bei jenem sollen drei Moleküle Bleioxyd mit einem Molekül Permanganat reagiren, ebenso wie bei der titrimetrischen Bestimmung des Mangans durch Permanganat:

$$3\,MnO + K_2Mn_2O_8 + H_2O = 5\,MnO_2 + 2\,KOH.$$

Nach Haswell dagegen treten fünf Moleküle Bleioxyd mit einem Molekül Kaliumpermanganat in Reaction:

$$5\,PbO + K_2Mn_2O_8 + H_2O = 5\,PbO_2 + 2\,MnO + 2\,KOH.$$

Der entstehende Niederschlag ist nach Haswell ein Mangano-Kaliumplumbat, welches aus der neutralen Lösung der Bleisalze unter gleichzeitiger Abscheidung der entsprechenden Säure ausfällt:

$$5\,Pb(NO_3)_2 + K_2Mn_2O_8 + 5\,H_2O = Mn_2K_2Pb_5O_{18} + 10\,HNO_3.$$

Um diese freigewordene Säure zu neutralisiren, lässt Haswell die Reaction in Gegenwart von Zinkoxyd, wie es auch bei der maassanalytischen Bestimmung des Mangans durch Permanganat geschieht, vor sich gehen. Unter diesen Umständen ist in dem Niederschlage das Kalium-Molekül durch ein Zinkatom ersetzt:

$$5\,Pb(NO_3)_2 + 5\,ZnO + K_2Mn_2O_8 = Mn_2ZnPb_5O_{18} + 4\,Zn(NO_3)_2 + 2\,KNO_3.$$

Auch nach Haswell wird die Endreaction durch Färbung der Flüssigkeit durch einen kleinen Permanganatüberschuss angezeigt.

Bei Ausführung der Bestimmung ist zu beachten, dass die letzten Bleireste aus verdünnter Lösung (0,0013 gr Blei in 1 cc) nicht gefällt werden, wohl aber, wenn die Lösung jetzt schwach alkalisch gemacht wird.

Es ist ersichtlich, dass die beiden angegebenen, verschiedenen Reactionen zwischen Bleisalz und Permanganat in den Wettbewerb treten, und dass somit das Schlussresultat je nach dem Grade der vorhandenen Verdünnung schwanken muss.

---

[1]) *Dingl.* **241** (1881), 393; *Repert. anal. Ch.* **1** (1881), 324; *Z. anal. Ch.* **21** (1882), 264.

In der That scheint auch das Verfahren, so interessant es in theoretischer Hinsicht ist, in die Praxis keinen Eingang gefunden zu haben.

Nach ganz neuen Versuchen[1]) ist das Verhältniss zwischen Blei und Permanganat in hohem Grade von der Zusammensetzung und der Temperatur der Lösung, sowie von der Dauer der Titration abhängig. Die Zusammensetzung des Niederschlages muss daher sehr veränderlich sein; mit kalter verdünnter Schwefelsäure behandelt, giebt er Uebermangansäure und scheint demnach ein basisches Permanganat zu enthalten.

970. IX. **Durch Oxalsäure und Permanganat.** Hempel hat das bei der Bestimmung des Calciums angewandte Verfahren (§§ 464 ff.) auf die Bestimmung des Bleis übertragen. Mohr[2]) hat nach demselben stets erheblich zu wenig Blei gefunden, als Folge einer geringen Löslichkeit des Bleioxalates.

— Wir weisen zum Schlusse dieses Abschnittes darauf hin, dass aus einer Verbindung von constanter Zusammensetzung, in welcher mehr Sauerstoff enthalten ist, als die Verbindung Bleioxyd erfordert, durch Bestimmung des „disponiblen" Sauerstoffes (siehe unten § 976) ebenfalls ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Bleis abzuleiten möglich ist. Zu diesem Zwecke wäre die vorherige Ueberführung einer vorhandenen sauerstoffarmen Bleiverbindung in eine sauerstoffreichere natürlich erforderlich. Solche Verbindungen liessen sich vielleicht nach dem Haswellschen Verfahren (siehe oben § 969) oder durch Oxydation einer alkalischen Bleilösung mit einem Hypochlorit oder mit Brom oder durch Fällung von Bleisuperoxydhydrat durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Es ist uns nicht bekannt, ob derartige Versuche analytisch ausgeführt worden sind.

C. Durch Colorimetrie.

971. Man kann nach Pelouze Spuren gelösten Bleis, z. B. in Trinkwässern, bestimmen, indem man die mehr oder weniger deutliche Färbung, welche eine solche Bleilösung beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff annimmt, mit den in gleicher Weise hervorgerufenen Färbungen von Bleilösungen mit bekanntem Gehalte vergleicht.

Die zu bestimmende Bleimenge darf aber nur sehr gering sein; ist sie einigermaassen beträchtlich, so ballt sich das Bleisulfid zusammen, anstatt homogen suspendirt zu bleiben: die Flüssigkeit wird, wie man sagt, entmischt[3]) (vergl. § 926).

---

[1]) De Koninck und Leduc: nicht veröffentlichte Versuche, Mai 1899.

[2]) *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 141.

[3]) Siehe Bischof: *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 73; A. Liebreich: *Ch.-Z.* **22** (1898), 225.

D. Durch Gasometrie.

972. Das anzuwendende Verfahren ist dasselbe, welches Baumann[1]) zur Bestimmung des Baryums und des Wismuths vorgeschlagen. Wir können auf die bezügl. Abschnitte verweisen.

Die Bestimmung des Bleis für technische, vorzugsweise hüttenmännische Zwecke.

Die Bestimmung des Bleis in Bleipräparaten der chemischen Industrie, welche fast alle, mit Ausnahme etwa des Sulfates, leicht in eine für die Bestimmung, namentlich die titrimetrische Bestimmung, geeignete Form übergeführt werden können, bietet keine Schwierigkeiten. Sie ist aber weniger leicht in Bleierzen auszuführen, welche vorzugsweise aus Bleiglanz (Bleisulfid) bestehen. Behandelt man dieselben mit Salpetersäure, so erhält man stets Bleisulfat, welches nun erst von der stets vorhandenen unlöslichen Gangart (Quarz, Thonschiefer, Schwerspath etc.) geschieden werden muss. Als Lösungsmittel ist man aber bei der Analyse der Bleierze auf die Salpetersäure angewiesen. In der nie oder nur ganz ausnahmsweise fehlenden Gangart liegt also die eine Schwierigkeit für eine technische Bestimmung des Bleis, an welche gewöhnlich auch der Anspruch gestellt wird, dass sie mit möglichst einfachen Hülfsmitteln und auch von wenig geschulten Händen ausgeführt werden soll. Eine andere Schwierigkeit bietet die häufige Anwesenheit von Kupfer und Antimon enthaltenden Mineralien. Hat man das Blei in essigsaurer Lösung erhalten, so steht seiner Titration durch Alkalichromat (siehe § 967) Nichts entgegen.

973. I. **Durch Ueberführen in Sulfat und Scheidung desselben von der Gangart.** Man behandelt die Probe mit Salpetersäure, führt durch Abrauchen mit Schwefelsäure alles Blei in Sulfat über, filtrirt das Gemisch von Bleisulfat und Gangart und wäscht es in geeigneter Weise aus. Nun spritzt man es vom Filter in das zuerst angewandte Gefäss zurück und behandelt es unter schwachem Erwärmen mit einer mässig concentrirten Lösung von Ammoniumacetat oder von basischem Ammoniumtartrat. Die Lösung, welche das Blei enthält, giesst man durch dasselbe Filter in ein frisches Becherglas und wäscht mit warmem Wasser aus.

Das Filtrirpapier hält mit grosser Hartnäckigkeit geringe Mengen der alkalischen oder auch der essigsauren Bleisulfatlösung zurück. Man wendet deshalb zuletzt ganz wenig heisse und verdünnte Salzsäure zum Auswaschen an.

Man kann das gelöste Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff fällen und das Bleisulfid durch Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure in einem gewogenen, geräumigen Porzellantiegel in Sulfat überführen (siehe § 954).

---

[1]) *Z. angew. Ch.* **1891**, 329.

In dieser Form der gewichtsanalytischen Bestimmung giebt das Verfahren auch in Gegenwart von Kupfer und Antimon sehr sichere Resultate; es erfordert aber eine gewisse Uebung.

974. II. **Durch Behandeln mit Zink (oder Cadmium) in Gegenwart von Salzsäure.** Behandelt man Bleisulfid mit Zink und Salzsäure, so scheidet sich das Blei als schwammige, metallische Masse aus, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. In gleicher Weise erfolgt die Abscheidung des Metalles durch Zink aus einer Lösung von Bleichlorid. Man kann überhaupt die Bildung von Bleichlorid als Zwischenvorgang bei der angegebenen Zersetzung des Bleisulfides ansehen. Das abgeschiedene und ausgewaschene metallische Blei kann nun durch Behandeln mit Salpetersäure von der unlöslichen Gangart ohne Schwierigkeiten geschieden werden.

Storer hat dieses Verhalten der Bleiverbindungen zuerst zur Bestimmung des Bleis in Erzen angewandt[1]). Ueber den Werth des Verfahrens gehen die Urtheile der Chemiker aus einander[2]). A. Eckenroth[3]) machte nun die Beobachtung, dass Bleisulfid in Bleichlorid löslich ist und dass das gelöste Bleisulfid sich der Einwirkung des Zinks entzieht. Die Löslichkeit wird aber vermindert und ganz aufgehoben bei geeigneter Verdünnung. Man erreicht eine vollständige Zerlegung des Bleiglanzes und Ausscheidung des Bleies als Metallschwamm, wenn man 0,5 gr des Bleierzes in einem Kölbchen von etwa 200 cc Inhalt mit 25 cc Salzsäure (1,12 sp. Gew.) und 25 cc Wasser übergiesst, auf das Kölbchen einen kleinen Rückflusskühler, oder statt dessen ein langes, gerades Glasrohr, setzt, um die Wasserverdampfung zu verhindern, und etwa 15 Minuten im Sieden erhält.

Dass die Flüssigkeit bleifrei ist, erkennt man nach Rössler daran, dass ein hinzugefügtes Stückchen Magnesiumband vollständig verschwindet, während sich um dasselbe Flocken von reducirtem Blei bilden, wenn noch nicht alles Blei abgeschieden ist.

Das abgeschiedene schwammige Blei wird durch Decantiren und wiederholtes Aufgiessen von Wasser[4]) ausgewaschen und kann nun zur Bestimmung benutzt werden, entweder indem man es in Salpetersäure löst und das Nitrat durch Chromat titrirt oder behufs gewichtsanalytischer Bestimmung in Bleisulfat oder in Bleioxyd überführt, oder indem man das metallische Blei wägt.

Das letztere Verfahren stösst, abgesehen davon, dass neben abgeschiedenem Blei auch unlösliche Gangart vorhanden ist und dass das

[1]) *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 514; *Dingl.* **196** (1870), 340.

[2]) Vergl. u. a.: *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 491; ebendas. **11** (1872), 460. Vergl. auch Stolba: *J. prakt. Ch.* **101** (1867), 150; Mohr: *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 142; C. Rössler: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 1.

[3]) *Pharm. Z.* **40** (1895), 528.

[4]) Gewöhnliches destillirtes Wasser löst etwas Blei auf; man wendet deshalb zum Auswaschen besser Brunnenwasser an.

Blei auch andere durch Zink fällbare Metalle, namentlich Kupfer, enthält, auf die Schwierigkeit, dass das schwammige Metall sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird. Mohr[1]) hat versucht, es in Amalgam überzuführen, indem er es in einem Porzellantiegel mit Quecksilber in Berührung brachte.

In sehr interessanter Weise hat C. Rössler[2]) das Problem gelöst. Er verfährt in folgender Weise:

Der Bleischwamm wird in einen Reagircylinder übergespült. Die saure, über dem Blei stehende Flüssigkeit wird abgegossen und durch etwas Wasser ersetzt; dann neutralisirt man sie durch in Wasser aufgeschlämmtes Calciumcarbonat. Nun giebt man ein gewogenes Stückchen von Wood'schem Metall[3]) hinzu, etwa zwei- bis dreimal so schwer, als das zu bestimmende Blei, erwärmt und bringt gleichzeitig mittels eines Glasstabes Blei und Wood'sches Metall in innige Berührung; in dieser Weise bewirkt man ein Aufsaugen des ersteren durch das letztere. Ist diese Aufsaugung vollständig geschehen, so dass die vereinigten Metalle als glänzende Legirung erscheinen und in der Flüssigkeit keine Theilchen des Metallschwammes suspendirt sind, so bringt man die nun entstandene Legirung durch Eintauchen des Reagircylinders in kaltes Wasser schnell zum Erstarren, nimmt das Korn heraus, wäscht es ab, trocknet und wägt es. Die ermittelte Gewichtszunahme ist das Gewicht des zu bestimmenden Bleis.

Führt man das Legiren des Bleis mit dem Wood'schen Metalle in geschickter Weise aus, so geht in die Legirung keine unlösliche Gangart über[4]).

Enthält das Erz Kupfer, welches durch Einwirkung von Zink und Salzsäure ebenfalls metallisch ausgeschieden wird und in die Legirung übergeht, so sind die Metalle, nach Auflösen des Erzes, in Sulfate überzuführen; die über dem Bleisulfate stehende Flüssigkeit wird durch ein kleines Filter decantirt und die geringen, auf letzteres gelangten Mengen von Bleisulfat werden auf dem Filter in Salzsäure gelöst, so dass die Lösung in den Reagircylinder, in welchem alle Operationen vorgenommen wurden, einfliesst; aus ihr und der nicht angegriffenen Hauptmenge des Bleisulfates wird durch Zink und Salzsäure das Blei als Metallschwamm abgeschieden, welcher, wie vorher angegeben wurde, weiter behandelt wird.

Selten sind die zur Verhüttung gelangenden Bleierze ganz frei von Antimon. Um dieses zu entfernen, behandelt man das Erz in einem

[1]) *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 142.

[2]) *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 1.

[3]) 20 Th. reines Wismuth, 10 Th. Blei, 5 Th. Cadmium, 5 Th. Zinn; diese Legirung schmilzt bei 68° C. Wood giebt die Zusammensetzung der nach ihm benannten Legirung wie folgt an: 4 Th. Blei, 1—2 Th. Cadmium, 2 Th. Zinn (*Sill. Am. J.* [2] **30** (1860), 271).

[4]) Das Verfahren wurde im Laboratorium von Professor De Koninck durch Ch. Goossens geprüft und gab gute Resultate.

Porzellanschälchen mit Salzsäure, dampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand stärker, auf mindestens 230°, bei welcher Temperatur das Antimonchlorid verflüchtigt wird. Den verbliebenen Rückstand behandelt man wie ein frisches Erz, event. unter Berücksichtigung eines Kupfergehaltes, in der angegebenen Weise.

975. III. **Durch Schmelzen mit geeigneten Flussmitteln in Gegenwart von metallischem Eisen.** Obwohl die vorher beschriebenen Verfahren zu einer Bestimmung des Bleis für hüttenmännische Zwecke sehr gut geeignet sind, haben sie doch nicht vermocht, die sog. Bleiprobe auf trockenem Wege, welche durch einen Schmelzprocess das im Erze enthaltene Blei unmittelbar als Metall ergiebt, aus den Laboratorien der Bleihütten zu verdrängen. Nach wie vor wird dieses Verfahren, so wenig es auch strengen Ansprüchen an Genauigkeit Genüge leistet, der Werthbestimmung der Bleierze zu Grunde gelegt. Es ist hier nicht der Platz, die Gründe hierfür ausführlich darzulegen. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Bleibestimmung auf trockenem Wege auch von analytisch nicht geschulten Persönlichkeiten ausgeführt werden kann, und der Umstand, dass der erhaltene Bleiregulus zur Bestimmung des Silbers, dessen Gehalt von hervorragendem Einflusse auf den Werth der Bleierze ist und für dessen Bestimmung ein auch nur annähernd genaues analytisches Verfahren auf nassem Wege fehlt, benutzt werden kann, tragen in erster Linie dazu bei, dass die Schmelzprobe als die maassgebende angesehen wird. Die ihr anhaftenden Fehlerquellen, von welchen wir als die wichtigsten die Verflüchtigung von Blei einerseits und Aufnahme von Kupfer und Antimon durch den Bleiregulus andererseits erwähnen wollen, gleichen sich häufig so aus, dass die Resultate von der Wirklichkeit nicht so abweichen, wie man anzunehmen geneigt ist. In der Regel nähern sie sich der Wahrheit auf etwa $^1/_2$ Procenteinheit.

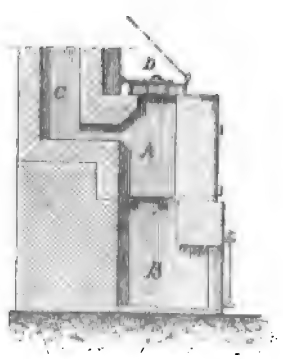


Fig. 180.

Wir werden nicht auf alle Modificationen, unter welchen die Schmelzprobe angewandt wird, eingehen, sondern kurz, dem Zwecke unseres Buches entsprechend, nur die sog. Belgische Probe besprechen. Sie verdient vor allen ähnlichen Verfahren den unbedingten Vorzug.

Zu ihrer Ausführung dient ein gemauerter, mit den nöthigen Vorrichtungen zur Regulirung des Zuges versehener Windofen, von dessen Einrichtung die nebenstehende Abbildung Fig. 180 eine Anschauung geben möge. Nachdem man in dem Schachte *A* einen zwischen verbrennenden Koks stehenden, aus dickwandigem Schmiedeeisen getriebenen Tiegel zum Glühen gebracht hat, hebt man ihn heraus und beschickt ihn mit der abgewogenen (20 bis 25 gr) und in ein ähnlich wie ein Filter

gefaltetes Papier eingepackten Probe, sowie dem erforderlichen Flussmittel. Als solches wendet man gewöhnlich ein Gemisch von etwa vier Raumtheilen wasserfreier Soda, vier Raumtheilen calcinirtem Borax und einem Raumtheil Weinstein an. Man füllt mit diesem den Tiegel bis an den Rand, setzt ihn wieder in die glühenden Koks und hält die Züge des Ofens offen, bis das Gemisch anfängt in Fluss zu gerathen. Nun schliesst man die Zugregister, so dass der Tiegel in einer reducirenden Atmosphäre steht. Ist Alles wohl geschmolzen, so hebt man den Tiegel heraus und giesst seinen Inhalt, nachdem man alle an den Wänden hängenden Bleikügelchen durch Rütteln und Aufstossen mit dem am Boden liegenden Regulus vereinigt hat, in ein geeignetes eisernes Gefäss aus. Nach dem Erkalten trennt man den Regulus durch einige Hammerschläge von der Schlacke, reinigt ihn sorgfältig durch Hämmern von letzten Schlackentheilchen und wägt ihn.

Besser ist noch, die Schlacke langsam so vollständig wie möglich zu decantiren, bis das Blei blossgelegt ist; dann lässt man einige Augenblicke abkühlen, bis die Schlacke, welche weniger schmelzbar als das Metall ist, erstarrt; endlich wird das Blei allein in eine besondere halbkugelförmige Form von Messing gegossen. Auf diese Weise wird es direct ganz rein und zur Wägung geeignet erhalten. Die ganze Hantirung erfordert eine gewisse Geschicklichkeit.

Der leere Tiegel kann sofort mit einer frischen Probe beschickt werden.

Die ganze Procedur einer Schmelzung nimmt nur etwa 10 bis 15 Minuten in Anspruch.

Von dem im Erze enthaltenen Kupfer und Antimon geht ein grosser Theil in den Regulus über und wird als Blei bestimmt. Sind beide Metalle in erheblichen Mengen vorhanden, so kann der Regulus so spröde werden, dass er unter dem Hammer zerfällt.

Ferner findet man im Regulus alles im Erze enthaltene Silber; dieses kann, wie wir später kennen lernen werden, durch Cupellation bestimmt werden.

Um nach dem Verfahren auf trockenem Wege sehr kleine Bleimengen, z. B. in Schlacken, zu bestimmen, ist vorgeschlagen worden[1]), der zu schmelzenden Probe eine gewogene Menge gepulvertes Silber zuzusetzen; das Blei erhält man dann aus der Differenz zwischen dem Gewichte des erfolgenden Regulus und dem Gewichte des zugesetzten Silbers.

Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in den Oxyden des Bleis.

976. Der Sauerstoff, welchen die Mennige und das Bleisuperoxyd in grösserer Menge, als zur Bildung des Bleioxydes PbO erforderlich ist, enthalten, kann nach den Verfahren bestimmt werden, welche wir früher bei der Bestimmung des diponiblen Sauerstoffes in den Manganioxyden

[1]) W. Stahl: *B.- u. H. Z.* **1889**, 237.

beschrieben haben. Diese Bestimmung lässt sich besonders genau chlorometrisch ausführen, indem man das Oxyd durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure zersetzt[1]) (§ 650).

Auch kann man schnell und mit genügender Schärfe das folgende, namentlich für technische Zwecke praktische Verfahren anwenden.

977. Durch Oxalsäure und Permanganat[2]). Man behandelt das Oxyd mit verdünnter Salpetersäure, welcher man einen Ueberschuss einer titrirten Lösung von Oxalsäure oder eines reinen Oxalates zugesetzt hat. Man erwärmt mässig und titrirt nach beendigter Zersetzung den Rest der Oxalsäure mit Permanganat zurück (§ 647)[3]).

Quecksilber.

Eigenschaften des Quecksilbers.

978. 1*. Das Quecksilber ist silberweiss und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wie die griechische Wurzel seines latinisirten Namens „Hydrargyrum" andeutet; es erstarrt bei 40° unter Null und siedet bei 356° unter gewöhnlichem Luftdrucke. Es verflüchtigt sich aber bereits bei 100° merklich. Mit Wasser auf dessen Siedepunkt gebracht, wird es von dem Dampfe mitgerissen. An der Luft ist das Quecksilber unter den gewöhnlichen Umständen ganz unveränderlich.

Das Quecksilber bildet mit verschiedenen Metallen sehr leicht Amalgame, besonders mit Zinn, Blei, Cadmium, Kupfer und Gold, aber nicht mit Eisen und Platin; die Oberfläche von Kupfer und Gold erscheint dann wie versilbert; beim Erhitzen verschwindet aber die silberweisse Farbe.

2. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen es nicht an; heisse, concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwickelung von schwefliger Säure:

$$Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + 2H_2O + SO_2.$$

3. Salpetersäure führt das Quecksilber in Mercuro- oder in Mercuri-Nitrat über, je nach Temperatur, nach der relativen Menge der angewandten Säure und ihrer Concentration:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$
$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

4. Königswasser löst das Quecksilber und bildet Mercurichlorid.

5*. In Berührung mit Joddämpfen erwärmt, geht das Quecksilber in gelbes oder rothes Mercurijodid über; das gelbe Jodid wird durch Reibung roth.

6. Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen:

A. die Mercuriverbindungen, entsprechend dem Oxyde HgO,

B. die Mercuroverbindungen, entsprechend dem Oxyde Hg_2O.

[1]) De Koninck und Lecrenier: *R. univ. d. M.* [3] **13** (1891), 47.

[2]) F. Lux: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 153.

[3]) Siehe auch H. Forestier: *Z. angew. Ch.* **1898**, 176, und C. Reichard: *Ch.-Z.* **22** (1898), 774.

Eigenschaften der Mercurisalze.

979. Im Vergleiche mit anderen Metallsalzen besitzen die Mercurisalze ganz besondere Eigenschaften, unter welchen namentlich diejenige hervorzuheben ist, dass sie sich gegen gewisse Reagentien verschieden verhalten, je nach der Art des angewandten Salzes. Die Sauerstoffsalze, deren vornehmlichster Repräsentant das Nitrat ist, reagiren anders als die Haloidverbindungen; ganz ausnehmend verhält sich das in Wasser lösliche Cyanid.

Das Kalium-Mercuri-Jodid, ein wichtiges Reagens, besitzt ebenfalls bemerkenswerthe Eigenschaften.

1. Die neutralen und sauren Mercurisalze sind farblos, die basischen sind weiss, gelb oder braun.

2. Die Halogenverbindungen und das Cyanid werden von Wasser nicht verändert; die Sauerstoffsalze (Nitrat, Sulfat) werden beim Behandeln mit reichlichen Mengen Wasser, besonders in der Wärme, unter Bildung eines basischen Salzes zerlegt:

$$3\,Hg(NO_3)_2 + 2\,H_2O = Hg_3O_2(NO_3)_2 + 4\,HNO_3.$$

Die entstehende freie Säure wirkt der vollständigen Zersetzung entgegen.

3. Wirkt eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff auf Mercurilösungen ein, so erhält man gewöhnlich einen weissen Niederschlag von sulfobasischem Salze[1]):

$$3\,HgCl_2 + 2\,H_2S = Hg_3S_2Cl_2 + 4HCl,$$
$$3\,Hg(NO_3)_2 + 2\,H_2S = Hg_3S_2(NO_3)_2 + 4\,HNO_3.$$

Bei fortgesetzter Einwirkung des Reagens wird der Niederschlag allmählich gelb, dann braun und schliesslich schwarz; das ist dann erst das Mercurisulfid HgS. Das Mercuricyanid giebt diese Zwischenverbindungen nicht, sondern direct das Sulfid.

Das Mercurisulfid ist an der Luft unveränderlich und in den meisten einfachen Säuren, selbst in Salpetersäure, unlöslich; concentrirte Jodwasserstoffsäure jedoch löst es, selbst in der Kälte, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff[2]); leicht löslich ist es in Königswasser und in Bromwasser. Es ist ferner in Kaliumcyanid unlöslich, und fast unlöslich, besonders in der Wärme, in Ammoniumsulfid[3]) und in den Alkalisulfhydraten, dagegen sehr leicht löslich in den Sulfiden des Kaliums und des Natriums und der Metalle der Baryumgruppe, indem ein Doppelsulfid, z. B. $HgNa_2S_2$, entsteht.

Weil das Mercurisulfid in Ammoniumsulfid und in den Sulfhydraten der Alkalien und der alkalischen Erden unlöslich ist, wird es gefällt, wenn man die Lösung in einem normalen Sulfide mit Ammoniumchlorid behandelt oder mit Schwefelwasserstoff sättigt:

$$HgNa_2S_2 + 2NH_4Cl = HgS + (NH_4)_2S + 2NaCl,$$
$$HgNa_2S_2 + H_2S = HgS + 2NaHS.$$

[1]) H. Rose: *Ann.* **13** (1828), 59; Guibourt: *Ann. de phys.* **1**, 426.

[2]) A. Kekulé: *Ann.*, Supplem. II (1862), 401.

[3]) Bei andauernder Berührung mit diesem Reagens geht das schwarze, amorphe Sulfid in rothes, krystallinisches Sulfid (künstlicher Zinnober) über.

Wasser zersetzt die Alkalisulfide mehr oder weniger, unter Bildung von Hydrat und Sulfhydrat:

$$Na_2S + H_2O = NaHS + NaHO;$$

daher fällt auch Wasser, in grosser Menge angewandt, theilweise Mercurisulfid aus den Alkali-Quecksilber-Doppelsulfiden wieder aus, besonders beim Erwärmen.

Die Alkalihydrate haben das Bestreben, diese Zersetzung der Sulfide zu hindern; ihre Gegenwart begünstigt daher die Löslichkeit des Mercurisulfides in Alkalisulfiden; es ist aber ihre Gegenwart nicht unbedingt erforderlich, trotz der Behauptung mancher Autoren.

In Gegenwart von Zinksulfid oder von Cadmiumsulfid entstehen, bei der Einwirkung von Natriumsulfid auf Quecksilbersulfid, Doppelsulfide von Quecksilbersulfid und Zinksulfid oder von Quecksilbersulfid und Cadmiumsulfid, welchen Natriumsulfid das Quecksilbersulfid nicht vollständig entzieht[1]).

In Gegenwart von Stannisulfid löst sich das Mercurisulfid merklich in Ammoniumsulfid, indem gleichzeitig das Stannisulfid in Sulfostannat übergeht[2]).

4. Die Alkalisulfide rufen dieselben Niederschläge hervor wie Schwefelwasserstoff.

5. Ammoniak fällt aus Lösungen des Mercurichlorides und des Mercurinitrates weisse Niederschläge von Amido- oder Imido-Salzen (Mercuriamidochlorid, Trimercuridiimidonitrat etc.):

$$HgCl_2 + 2NH_3 = (NH_2)HgCl + NH_4Cl$$
$$3Hg(NO_3)_2 + 6NH_3 = (NH)_2Hg_3(NO_3)_2 + 4(NH_4)NO_3.$$

Das Amidochlorid ist in Ammoniak, auch in Gegenwart von Ammoniumchlorid, wenig löslich; dagegen ist die Nitratverbindung in Gegenwart von Ammoniumnitrat leicht löslich.

In einer Lösung von Mercuricyanid bewirkt Ammoniak keinen Niederschlag; in einer Lösung von Mercuri-Kalium-Jodid entsteht ein weisser Niederschlag von Mercuriamidojodid; ist ein Alkali zugegen (Nessler's Reagens), so entsteht ein gelbbrauner Niederschlag von Mercurioxyamidojodid $Hg_2O(NH_2)J$ (siehe § 386, Nr. 4).

Die verschiedenen angegebenen Verbindungen kann man sich durch folgende Constitutionsformeln ausgedrückt vorstellen:

Mercuri-Amido-Chlorid	Trimercuri-Diimido-Nitrat	Mercuri-Oxyamido-Jodid
$Hg\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown Cl\end{matrix}$	$HN\begin{matrix}\diagup Hg-NO_3\\ \diagdown Hg\end{matrix}$ $HN\begin{matrix}\diagup Hg\\ \diagdown Hg-NO_3\end{matrix}$	$O\begin{matrix}\diagup Hg-NH_2\\ \diagdown Hg-J.\end{matrix}$

[1]) De Koninck und Nihoul: nicht veröffentlichte Versuche, 1889; K. Bülow: Inaug.-Dissert., Göttingen 1890.

[2]) Th. Willm: *B.* **20** (1887), 232.

6. Natronhydrat und Kalihydrat rufen, wenn sie zu einer Lösung von Mercurichlorid oder Mercurinitrat gesetzt werden, anfangs braune Niederschläge von basischen Salzen hervor; diese gehen in gelbes Oxyd über, wenn das Alkali in genügender Menge vorhanden ist:

$$HgCl_2 + 2\,NaOH = HgO + 2\,NaCl + H_2O.$$

Die Gegenwart von Alkalichloriden in sehr grosser Menge verzögert oder verhindert mehr oder weniger die vollständige Fällung, wenigstens in der Kälte; der in der Wärme entstehende Niederschlag ist krystallinisch, sehr dicht und dunkelroth[1]).

Die Alkalibromide wirken in gleichem Sinne und noch energischer[2]).

Das Mercuricyanid und das Mercuri-Kalium-Jodid werden durch Alkalien nicht verändert.

7. Die fixen Alkalicarbonate reagiren ähnlich wie die entsprechenden Hydrate: sie fällen aus den Lösungen des Chlorides und des Nitrates einen braunen Niederschlag von basischem Carbonat:

$$4\,HgCl_2 + 4\,Na_2CO_3 = Hg_4O_3(CO_3) + 8\,NaCl + 3\,CO_2.$$

In der Wärme geht das basische Carbonat unter Freiwerden von Kohlensäure in Oxyd über:

$$Hg_4O_3(CO_3) = 4\,HgO + CO_2.$$

Auf das Cyanid und das Doppeljodid wirken die fixen Alkalicarbonate nicht ein.

8. Ammoniumcarbonat reagirt genau so wie Ammoniak, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Reactionen von einem Freiwerden von Kohlensäure begleitet sind:

$$HgCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl + H_2O + CO_2.$$

9. Baryumcarbonat zersetzt die Mercuri-Sauerstoffsalze unter Bildung brauner basischer Salze; auf die Halogenverbindungen ist es ohne Einwirkung[3]) (siehe Fussnote 3 auf Seite 411, Bd. I).

10. Kaliumjodid ruft in den Mercurilösungen (Chlorid und Nitrat) einen lebhaft zinnoberrothen Niederschlag von Mercurijodid hervor, welcher in einem Ueberschusse des Reagens leicht und auch in Mercurichlorid löslich ist.

Cadmiumjodid giebt denselben Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse des Reagens unter Bildung eines Doppelsalzes ebenfalls löslich ist.

11. Kaliumsulfocyanid bewirkt in der Mercurinitratlösung einen weissen Niederschlag von Mercurisulfocyanid (Pharaoschlange), löslich in einem Ueberschusse des Reagens und in Mercurinitrat.

---

[1]) H. Debray: *C. r.* **94** (1882), 1222.

[2]) De Koninck: nicht veröffentlichter Versuch.

[3]) Vergl. H. Arctowsky: *Z. anorg. Ch.* **9** (1895), 178.

12*. Stannochlorid, in kleiner Menge zu einer Lösung von Mercurichlorid gesetzt, erzeugt einen weissen Niederschlag von Mercurochlorid:

$$4\,HgCl_2 + Sn_2Cl_4 = 2\,Hg_2Cl_2 + 2\,SnCl_4.$$

Um die Reaction mit den Sauerstoffsalzen gut hervorzurufen, ist die Mitwirkung von Salzsäure erforderlich:

$$4\,Hg(NO_3)_2 + Sn_2Cl_4 + 8\,HCl = 2\,Hg_2Cl_2 + 2\,SnCl_4 + 8\,HNO_3.$$

Wird das Stannochlorid im Ueberschusse angewandt, so wird auch das Mercurochlorid reducirt und man erhält einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber:

$$2\,Hg_2Cl_2 + Sn_2Cl_4 = 4\,Hg + 2\,SnCl_4.$$

Die Wärme begünstigt diese Reaction.

Eine alkalische Lösung von Stannochlorid bewirkt sogleich eine grauschwarze Fällung von metallischem Quecksilber (vergl. § 928, Nr. 13).

13. Ferrosulfat reducirt die Mercuri-Sauerstoffsalze zu Metall; es ist ohne Einwirkung auf die Halogenverbindungen und das Cyanid.

14. Schweflige Säure reducirt das Mercurichlorid zu Mercurochlorid, besonders leicht in der Wärme; die Gegenwart eines sehr grossen Ueberschusses von Alkalichlorid[1]) oder Bromid[2]) beeinträchtigt die Reaction.

15. Alkalinitrite reduciren die Mercurisalze nicht (vergl. § 980, Nr. 17).

16. Phosphorige Säure ruft in der Lösung von Mercurichlorid, oder in den Lösungen der Sauerstoffsalze auf Zusatz von Salzsäure, einen Niederschlag von Mercurochlorid hervor:

$$2\,HgCl_2 + H_3PO_3 + H_2O = Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 2\,HCl.$$

In der Kälte geht die Reaction darüber nicht hinaus.

Unterphosphorige Säure ruft denselben Niederschlag hervor; ein Ueberschuss des Reagens, besonders wenn es schnell zugesetzt wird, scheidet jedoch metallisches Quecksilber aus[3]).

17. Ein blanker Kupferstreifen, in die neutrale oder saure Lösung eines Mercurisalzes gelegt, bedeckt sich mit einem grauen Ueberzuge von metallischem Quecksilber, welcher bei schwachem Reiben Silberglanz annimmt.

Erhitzt man den amalgamirten Kupferstreifen, so verflüchtigt sich das Quecksilber und der Streifen nimmt wieder die rothe Farbe des Kupfers an.

Andere Metalle, wie Zink, Cadmium, Magnesium reduciren die Mercurisalze ebenfalls.

---

[1]) H. Debray: l. cit.

[2]) De Koninck: nicht veröffentlichter Versuch.

[3]) Vanino und Treubert: *B.* **30** (1897), 1999.

Ein sehr empfindliches Mittel, Quecksilber aufzufinden, ist ein Knäuel von Zinkdraht und Golddraht, oder ein mit Zinkdraht umwickelter goldener Ring: das Quecksilber schlägt sich auf dem Golde nieder[1]).

18*. Werden die Mercuriverbindungen einer genügend hohen Temperatur ausgesetzt, so verflüchtigen sie sich oder werden zersetzt. In allen Fällen ist der Rückstand frei von Quecksilber.

Nimmt man die Operation in einem geschlossenen Rohre vor, so erhält man an dem kalten Theile desselben einen Anflug, welcher sich je nach der Natur der Verbindung wie folgt verschieden verhält:

Das Chlorid wird ohne Zersetzung verflüchtigt und verdichtet sich in Form weisser Nadeln.

Das Jodid giebt einen gelben oder einen gelben und rothen Beschlag; der gelbe Beschlag ist nur eine allotropische, unbeständige Modification; die geringste Reibung lässt ihn in die beständige rothe Modification übergehen.

Das Sulfid verflüchtigt sich ohne erkennbare Zersetzung und bildet einen schwarzen Ring; das Pulver des sublimirten Sulfides ist roth.

Das Oxyd und die Sauerstoffsalze werden zerlegt und geben metallisches Quecksilber; der Beschlag besteht aus spiegelnden, glänzenden Kügelchen.

Das Nitrat giebt einen halb gelben, halb rothen Beschlag, welchen man für das Jodid halten könnte, obwohl die Farben weniger lebhaft sind; der rothe Beschlag ist Mercurioxyd, der gelbe, welcher sich beim Reiben nicht verändert, wie es das Jodid thut, ist basisches Nitrat; beide verdanken ihre Entstehung einer neuen Oxydation der Quecksilberdämpfe durch die nitrosen Producte, welche gleichzeitig mit dem Metalle verflüchtigt werden[2]).

19*. In geschlossenem Rohre mit reinem Natriumcarbonat oder mit Kaliumcyanid und Natriumcarbonat erhitzt, werden die Mercurisalze zersetzt; es bilden sich Dämpfe von Quecksilber, welche an den kalten Theilen zu metallischen Kügelchen verdichtet werden und hier einen silberähnlichen Ring bilden.

Diese Reaction vollzieht sich in zwei Phasen: zuerst entsteht Mercurioxyd und dann wird dieses zersetzt:

$$Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = HgO + 2\,NaNO_3 + CO_2$$
$$HgO = Hg + O.$$

Für ein gutes Gelingen der Reaction ist wichtig, dass das zu erhitzende Gemisch vollständig trocken ist, weil andernfalls das sich gleichzeitig mit dem Quecksilber condensirende Wasser dieses nicht deutlich erkennen lässt; auch muss das Rohr ganz rein sein. Man muss daher

---

[1]) Dieses Mittel ist bereits von Accum: *A practical Treatise on chemical Tests*, 2. Ed. (1818), S. 308, angegeben.

[2]) De Koninck: nicht veröffentlichte Versuche.

das Gemisch vor seiner Einführung in das Rohr trocknen, indem man es in einem kleinen Tiegel schwach erwärmt, und muss es so in das Rohr bringen, dass nichts an den Wänden haften bleibt (siehe § 185).

Das abgelagerte Quecksilber kann man dann in Jodid überführen, was leicht geschieht, indem man ein Blättchen Jod in das Rohr bringt und schwach erwärmt (siehe § 978, Nr. 5).

20. Nach dem Bunsen'schen Verfahren behandelt, geben die Mercuriverbindungen metallische Ablagerung ohne Oxydbeschlag. Diese Ablagerung ist auf der ganzen Schale verbreitet, grau, staubartig, nicht zusammenhängend. Bromdämpfen ausgesetzt, verschwindet sie, indem sie in Mercuro- und Mercuri-Bromid umgewandelt wird. Der bromirte Beschlag wird durch Stannochlorid reducirt; der Einwirkung von Jodwasserstoff ausgesetzt, wird er grünlich (Mercurojodid), roth (Mercurijodid) oder gelb (Bromojodid). Schwefelwasserstoffdämpfe wandeln ihn in schwarzes Sulfid um, welches in Natriumsulfid löslich ist (siehe Tabelle Bd. I, S. 184).

Eigenschaften der Mercurosalze.

980. 1. Die neutralen wie sauren Mercurosalze sind farblos, die basischen sind gelb.

Sie werden zum grössten Theile leicht zersetzt, indem Mercurisalz und metallisches Quecksilber nach folgendem Schema entstehen:

$$Hg_2X = HgX + Hg$$

(siehe Nr. 5, 6, 8, 9, 12, 13, 14 und 17).

2. Wasser zersetzt die Mercuro-Sauerstoffsalze unter Bildung von basischen Salzen; dagegen ist es ohne Einwirkung auf die Halogenverbindungen (vergl. § 979, Nr. 2):

$$2\,Hg_2(NO_3)_2 + H_2O = Hg_4O(NO_3)_2 + 2\,HNO_3.$$

3*. Salzsäure und nicht reducirend wirkende Chloride rufen in einer Mercurolösung einen weissen Niederschlag Hg_2Cl_2 (Calomel) hervor:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,HCl = Hg_2Cl_2 + 2\,HNO_3.$$

Das Mercurochlorid ist in Säuren unlöslich, löslich in Königswasser und in Chlorwasser, welche es in Mercurichlorid überführen; auch in Bromwasser ist es löslich:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,Br = HgCl_2 + HgBr_2.$$

Saure verdünnte Lösungen von Ferrisalzen, Chromsäure, Uebermangansäure wirken langsam in der Kälte auf Mercurochlorid; dieses wird unter Reduction des Reagens und unter Bildung von Mercurisalz gelöst.

Von Ammoniak wird es, ohne gelöst zu werden, in schwarzes Mercuro-Amido-Chlorid übergeführt:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,NH_3 = (NH_2)Hg_2Cl + NH_4Cl.$$

Dieses Amidochlorid giebt beim Behandeln mit Salpetersäure eine Lösung von Mercuronitrat und einen Rückstand von Mercurochlorid:

$$2(NH_2)Hg_2Cl + 4HNO_3 = Hg_2(NO_3)_2 + Hg_2Cl_2 + 2(NH_4)NO_3.$$

Es ist allem Anscheine nach nicht ausgeschlossen, dass Ammoniak auch in dem Sinne der Formel:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = Hg(NH_2)Cl + Hg + NH_4Cl,$$

also in dem Sinne der allgemeinen Formel in Nr. 1 wirkt und dass das schwarze Product ein Gemisch von Quecksilber und der Mercuriverbindung ist, welches seine dunkle Farbe dem ausgeschiedenen Quecksilber verdankt[1]).

Das Mercurochlorid ist in einer Lösung von Mercurinitrat leicht löslich, aber nicht in Mercurichlorid. Um es aus einer Lösung, welche Mercurinitrat enthält, vollständig zu fällen, muss man genug Salzsäure oder Alkalichlorid zusetzen, um alles Nitrat durch Wechselzersetzung in Chlorid überzuführen.

4. Schwefelsäure ruft in genügend concentrirten Mercurolösungen einen weissen Niederschlag von Mercurosulfat hervor, welcher in 500 Th. Wasser löslich ist.

5. Durch Schwefelwasserstoff entsteht in den Mercurolösungen ein schwarzer Niederschlag, bestehend aus Mercurisulfid und metallischem Quecksilber:

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2S = HgS + Hg + 2HNO_3.$$

Behandelt man diesen Niederschlag mit concentrirter Salpetersäure, so wird das Quecksilber gelöst und das entstandene Mercurinitrat giebt, indem es sich theilweise mit dem Sulfide verbindet, weisses sulfobasisches Nitrat (vergl. § 979, Nr. 3).

Bei Behandeln mit Natriumsulfid löst sich der Niederschlag theilweise, unter Zurücklassung von metallischem Quecksilber. Natriumpolysulfid löst den ganzen Niederschlag.

6. Die Alkalisulfide geben das gleiche Niederschlagsgemisch von Quecksilber und Mercurisulfid.

Die Polysulfide geben ausschliesslich Mercurisulfid:

$$Hg_2(NO_3)_2 + Am_2S_2 = 2HgS + 2AmNO_3.$$

7. Wir haben oben bereits die Wirkung des Ammoniaks auf das Mercurochlorid kennen gelernt. Auf die Sauerstoffsalze wirkt es weniger glatt; mit dem Nitrate z. B. giebt es einen schwarzen Niederschlag, welcher ein wenig beständiges Gemisch von Mercurooxyd und Amidonitrat $Hg_2(NH_2)NO_3$ ist. Letzteres ist vielleicht ebenfalls ein Gemisch, und zwar von Quecksilber und der Mercuriverbindung (siehe Nr. 3).

8. Natron- und Kalihydrat führen die Mercurosalze in schwarzes, in einem Ueberschusse des Reagens unlösliches Mercuro-

[1]) Siehe Barfoed: *J. prakt. Ch.* [N. F.] **39** (1889), 211; Pesi: *Gazz. ch. ital.* **12** (1891), 569.

oxyd über. Der Niederschlag enthält immer neben einer gewissen Menge Mercurooxyd, welche 80 % erreichen kann, wesentliche Mengen von Quecksilber und von Mercurioxyd[1]). Kocht man die Flüssigkeit, so spaltet sich der Niederschlag in gelbes Mercurioxyd und Quecksilber; dieses Gemisch ist schwärzlich:

$$Hg_2O = HgO + Hg.$$

9. Die Carbonate der fixen Alkalien geben, im Ueberschusse angewandt und in der Kälte, einen grünlichen Niederschlag von basischem Carbonat; beim Erwärmen zersetzt sich dieses in Mercurioxyd, Quecksilber und Kohlensäure.

10. Ammoniumcarbonat giebt dieselben Reactionen wie Ammoniak, nur entwickelt sich bei seiner Anwendung Kohlensäure:

$$Hg_2Cl_2 + (NH_4)_2CO_3 = Hg_2(NH_2)Cl + NH_4Cl + H_2O + CO_2.$$

11. Kaliumchromat und -Dichromat bewirken in Mercurolösungen einen rothen Niederschlag von Mercurochromat, welcher beim Stehen körnig wird:

$$2\,Hg_2(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,Hg_2CrO_4 + 2\,KNO_3 + 2\,HNO_3.$$

Das Mercurochromat ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich (vergl. die umgekehrte Reaction § 521, Nr. 9).

12. Kaliumjodid ruft einen olivengrünen Niederschlag von Mercurojodid hervor; ein Ueberschuss des Reagens bringt denselben wieder zum Verschwinden und hinterlässt einen grauen Rückstand von Quecksilber; die Lösung enthält Mercuri-Kalium-Jodid:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 4\,KJ = Hg + K_2HgJ_4 + 2\,KNO_3.$$

13. Kaliumsulfocyanid giebt einen grauen Niederschlag von weissem Mercurisulfocyanid, gemischt mit Quecksilber.

14. Kaliumcyanid giebt einen grauen Niederschlag von reducirtem Quecksilber; die Lösung enthält Mercuricyanid:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,KCy = Hg + HgCy_2 + 2\,KNO_3.$$

15*. Stannochlorid giebt einen grauen Niederschlag von reducirtem Quecksilber. Wärme begünstigt die Reaction.

16. Ferrosulfat giebt anfangs einen weissen Niederschlag von schwerlöslichem Mercurosulfat, welcher später, besonders in der Wärme, zu Quecksilber reducirt wird. Die Halogenverbindungen werden nicht reducirt.

17. Nitrite fällen aus Lösungen von Mercurosalzen Quecksilber (vergl. § 979, Nr. 15). Diese Reaction ist nicht, wie man glauben könnte, eine eigentliche Reduction, sondern eine Zerlegung des entstandenen Mercuronitrites in Mercurisalz und Quecksilber[2]).

18. Chlor, Brom, Königswasser, concentrirte und heisse

---

[1]) Barfoed: *J. prakt. Ch.* [N. F.] **38** (1888), 441.

[2]) De Koninck: *Ch.-Z.* **19** (1895), 750.

Salpetersäure, Kaliumpermanganat in Gegenwart einer Säure führen die Mercurosalze in Mercurisalze über:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,Br = Hg(NO_3)_2 + HgBr_2.$$

19. Kupfer, Zink, Cadmium, Magnesium reduciren die Mercurosalze wie die Mercurisalze.

20*. Auf trockenem Wege zeigen die Mercuroverbindungen im Allgemeinen dieselben Reactionen wie die Mercuriverbindungen (siehe § 979, Nr. 18 bis 20).

In geschlossenem Rohre geben sie in der Regel Quecksilber und die entsprechende Mercuriverbindung, wenn diese beständig ist.

Mercurochlorid jedoch wird ohne Zersetzung sublimirt.

Bestimmung des Quecksilbers.

A. Durch Wägung[1]).

981. I. **Durch Gewichtsverlust.** Liegt metallisches Quecksilber oder eine bestimmte Mercuro- oder Mercuriverbindung, allein oder in einem Gemische von ausschliesslich feuerbeständigen und in der Hitze unveränderlichen Substanzen, vor, so erhält man das Gewicht des Metalles oder der Verbindung sehr einfach in der Weise, dass man eine bestimmte Menge der Probe stark glüht, entweder bei Luftzutritt oder unter Wasserstoff, und den unter diesen Umständen entstandenen Gewichtsverlust ermittelt.

982. II. **Als Mercurisulfid.** Um das Quecksilber nach diesem Verfahren zu bestimmen, muss es in der Lösung als Mercurisalz vorhanden sein. Einem Mercurosalze fügt man Brom bis zu dauernder schwacher Gelbfärbung hinzu, dessen Ueberschuss man durch Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Einleitung eines Stromes von Luft oder von Kohlensäure verjagt.

Man kann nun in zweierlei Weise das Mercurisulfid erhalten:

1. Durch Schwefelwasserstoff. In die saure Lösung, welche, wenn sie Mercurinitrat enthält, verdünnt und kalt sein muss, aber warm und concentrirter sein darf, wenn Chlorid oder Sulfat vorliegt, wird Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Der Niederschlag wird auf einem tarirten Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und gewogen, nachdem er bei 100° getrocknet ist, wenn das Filter aus Papier, bei 110 bis 120°, wenn es aus Asbest besteht.

Ist dem Mercurisulfide Schwefel beigemischt, so lässt man der Auswaschung mit Wasser eine solche mit neutralem Natriumsulfit und dann eine neue Auswaschung mit Wasser folgen.

---

[1]) Weil ein grosser Theil der Verfahren zur Bestimmung des Metalles für alle Quecksilberverbindungen geeignet ist, haben wir hier die Verfahren nicht nach den Arten der Verbindungen, auf welche sie anwendbar sind, gruppirt.

2. Durch Ammoniumsulfid[1]). Man neutralisirt die Lösung annähernd mit Natriumcarbonat und fügt dann mit etwas Natronhydrat versetztes Natriumsulfid hinzu, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder vollständig verschwunden ist; nun erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, giesst eine concentrirte Lösung von Ammoniumnitrat hinzu und setzt das Kochen fort, bis alles Ammoniak, höchstens bis auf einen unbedeutenden Rest, ausgetrieben ist.

Der unter diesen Umständen sich wieder bildende Niederschlag von Mercurisulfid ist compacter als der durch Schwefelwasserstoff erhaltene; man behandelt ihn weiter wie diesen letzteren.

983. III. **Als Mercurochlorid.** Es sind zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen, je nachdem, ob das Quecksilber als Mercurosalz oder als Mercurisalz vorliegt.

1. Mercurolösung. Die saure, ziemlich verdünnte Lösung wird kalt mit Natriumchlorid behandelt; nachdem sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, sammelt man ihn auf einem tarirten Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und wägt ihn nach dem Trocknen bei 100°.

2. Mercurilösung. Man behandelt die saure Flüssigkeit mit Natriumchlorid und phosphoriger Säure[2]) in der Kälte; nach längerem Absitzen sammelt und wägt man den Niederschlag, wie oben angegeben ist.

L. Vanino und F. Treubert bewirken die Reduction durch unterphosphorige Säure, und zwar, da dieses Reagens leicht die weitergehende Reduction zu metallischem Quecksilber bewirkt (vergl. § 979, Nr. 12), in Gegenwart von Wasserstoffsuperoyd[3]).

984. IV. **Durch Stannochlorid.** Man säuert die Lösung, welche keine Nitrate enthalten darf, stark mit Salzsäure an, erwärmt sie auf dem Wasserbade und versetzt sie mit einer durchaus klaren Lösung von Stannochlorid, bis der mehr oder weniger voluminöse, weisse Niederschlag, welcher sich zuerst bildet, vollständig zu Quecksilber reducirt ist, welches, auf ein kleines Volumen zusammenschrumpfend, am Boden des Gefässes sich absetzt.

Nach längerem ruhigen Stehen decantirt man die klare Flüssigkeit, sucht alle kleinen Quecksilberkügelchen mit Hülfe eines Glasstabes zu einer einzigen Kugel zu vereinigen und wäscht das Quecksilber decantirend, zuerst mit Salzsäure enthaltendem Wasser, um eine Abscheidung basischer Zinnverbindungen zu hindern, und später mit reinem Wasser aus. Darauf lässt man das Quecksilber in einen kleinen tarirten Tiegel rollen, entfernt das anhaftende Wasser durch Auftupfen von Streifen Filtrirpapier, trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure vollständig und wägt.

[1]) Volhard: *Ann.* **255** (1889), 255.

[2]) Statt reiner phosphoriger Säure benutzt man in der Regel ein Gemisch verschiedener Säuren, welches man durch langsame Oxydation von Phosphor in feuchter Luft erhält, ein Gemisch, welches man früher als Phosphatsäure bezeichnete. Das Verfahren ist von H. Rose: *Pogg. Ann.* **110** (1860), 529, angegeben.

[3]) *B.* **30** (1897), 1999 u. 2808.

Sollte sich das Quecksilber nach dem angegebenen Verfahren nicht leicht zu einer Kugel vereinigen lassen, so spült man es zunächst in einen Reagircylinder über und erwärmt es mit etwas verdünnter Salzsäure und einigen Tropfen Stannochlorid; den gewünschten Zweck erreicht man dann bald durch rüttelndes Bewegen des Cylinders.

Wenn man aus irgend einem Grunde die Anwendung von Zinnverbindungen vermeiden will, so kann man statt des Stannochlorides phosphorige oder unterphosphorige Säure benutzen; in der Wärme reduciren diese die Quecksilbersalze zu Metall.

Das Verfahren giebt, welches Reductionsmittel man auch anwenden mag, in der Regel etwas zu niedrige Resultate.

985. V. **Durch Elektrolyse in saurer Lösung**[1]. Die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers bietet in keiner Weise Schwierigkeiten. Man kann mit dem Chloride, dem Sulfate, dem Nitrate arbeiten und zur Noth auch mit unlöslichen Verbindungen, welche in der Flüssigkeit suspendirt sind (Analyse des Zinnobers).

Die Lösung, welche bis zu 2 gr Metall enthalten kann, aber von erheblichen Mengen Salzsäure und fremder Chloride frei sein soll, wird mit Salpetersäure (spec. Gew. 1,36) versetzt, so dass letztere 1 bis 5 Vol.-Proc. der Flüssigkeitsmenge ausmacht, je nachdem sie von anderen Metallen frei ist oder solche in relativ mehr oder weniger grossen Mengen enthält.

Die Elektrolyse wird kalt ausgeführt, mit einem Strome von 1 Ampère auf den Quadratdecimeter Elektrodenfläche, wenn die Lösung nur Quecksilber enthält, mit einem Strome von nur $^1/_2$ Ampère, wenn sie noch andere Metalle enthält.

Der Quecksilberniederschlag bildet auf der Platinschale entweder einen gleichmässigen Ueberzug oder Tröpfchen; er wird bei geschlossenem Strome ausgewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator gewogen.

Weil Alkohol die Neigung hat, den Niederschlag abzulösen, wendet man zum Auswaschen reines Wasser an.

986. VI. **Durch Elektrolyse in Jodidlösung**[2]. Wenn man die Lösung eines Mercurisalzes, namentlich des Chlorides, in einem Ueberschusse von Kaliumjodid, dem elektrischen Strome aussetzt, so scheidet sich an der positiven Elektrode ein Niederschlag von Jod aus (siehe § 939). Ist nun das Quecksilber an der negativen Elektrode fast vollständig ausgefällt, so setzt man Natronhydrat hinzu, bis beim Umrühren alles Jod verschwunden ist, und lässt den Strom noch etwa $^1/_2$ Stunde lang einwirken. Das Quecksilber kann bei offenem Strome ausgewaschen werden.

Dieses Verfahren ist nicht empfehlenswerth, wenn das Quecksilber allein zu bestimmen ist.

---

[1]) von Miller und Kiliani: op. cit. S. 192; A. Classen: op. cit. S. 82; Clarke: *B.* **11** (1878), 1409.

[2]) G. Vortmann: *B.* **24** (1891), 2579; Riban: op. cit. S. 163.

987. VII. **Durch Elektrolyse in Sulfidlösung**[1]. Man löst Quecksilbersulfid in Natriumsulfid, setzt Natronhydrat hinzu und elektrolysirt.

Ob die Fällung aus dieser Lösung vollständig ist, erkennt man daran, dass letztere sich auf Zusatz von Ammoniumchlorid oder Ammoniumnitrat nicht trübt.

Am Anfange der Stromeinwirkung kommt es vor, dass sich die positive Elektrode mit einem Ueberzuge von Sulfid bedeckt; dieser verschwindet aber später und es bleibt auf dieser Elektrode nur Schwefel zurück[2].

Der Verfasser des Verfahrens giebt nicht an, dass der Niederschlag bei geschlossenem Strome ausgewaschen werden soll; bei Gegenwart von Alkalipolysulfid ist das aber nöthig.

— Man hat noch weitere Vorschläge für die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers gemacht, z. B. in Oxalatlösung, in ammoniakalicher Lösung und besonders in Cyanidlösung.

988. VIII. **Durch Calciumoxyd**[3]. Alle Quecksilberverbindungen, mit Ausnahme der jodhaltigen, werden bei hoher Temperatur durch Calciumoxyd reducirt.

Fig. 181.

Zur Anwendung des Verfahrens bedient man sich eines schwer schmelzbaren Glasrohres von 40 bis 50 cm Länge und 10 bis 12 mm innerer Weite, welches auf einer Seite geschlossen ist. In dasselbe füllt man zunächst auf eine Länge von 5 bis 6 cm Calciumoxalat[4], gepulverten Magnesit oder ein anderes, durch Hitze leicht zersetzbares Carbonat (Fig. 181, *a*—*b*).

Auf diese erste Lage schüttet man gebrannten, ungelöschten Kalk in feinen Körnern (*b*—*c*).

Die abgewogene, das Quecksilber enthaltende Substanz wird in einem Mörser mit recht glatter Fläche mit so viel pulvrigem gebranntem Kalk innig gemischt, dass das Gemisch im Rohre weitere 6 cm (*c*—*d*) ausfüllt. Man führt die Mischung in das Rohr mittels eines kurzstieligen Trichters ein, reinigt Mörser und Pistill durch zwei- bis dreimal wiederholtes Nachreiben mit etwas Kalk, den man jedesmal in das Rohr nachschüttet (*d*—*e*) und füllt dieses schliesslich bis auf einige Centimeter vom offenen

[1] G. Vortmann: *B.* **24** (1891), 2759; E. F. Smith: *J. anal. and appl. Ch.* **5** (1891), 202.

[2] Man würde diese Nebenreaction zweifellos vermeiden, wenn man der Flüssigkeit Natriumsulfit zusetzte, wie es A. Lecrenier für die Elektrolyse des Antimons angegeben hat (*Ch.-Z.* **13** (1889), 1218).

[3] H. Rose: *Pogg. Ann.* **110** (1860), 546; Erdmann und Marchand: *J. prakt. Ch.* **31** (1844), 385.

[4] Unter dem Einflusse mässiger Hitze giebt das Calciumoxalat einen Strom von Kohlenoxyd.

Ende mit feinkörnigem, aber nicht gepulvertem Kalk (*e*—*f*), so dass die Masse porös ist und den Gasen und Dämpfen leichten Austritt gestattet. Damit der Inhalt des Rohres fest liegt, legt man nun noch einen Bausch von Asbest oder ein zu einem kleinen Cylinder zusammengerolltes Kupfergewebe auf den Kalk. Hierauf zieht man das offene Rohrende aus, indem man es gleichzeitig so umbiegt, wie Figur 181 (*g*) zeigt.

Das so hergerichtete Rohr wird horizontal in einen Ofen gelegt; die ausgezogene Spitze wird in einen kleinen Kolben, welcher etwas Wasser enthält, eingeführt, so dass sie nur 1 bis 2 mm in das Wasser eintaucht.

Man erhitzt nun, von vorne beginnend[1]) und allmählich rückwärts schreitend, das Rohr auf Rothgluth, wobei man dafür sorgt, dass das den reinen Kalk enthaltende Rohrstück bereits in Gluth ist, bevor die Hitze den Theil des Rohres erreicht, in welchem sich die zu analysirende Substanz befindet.

Unter diesen Umständen wird das Quecksilber verflüchtigt und in dem ausgezogenen und umgebogenen Theile des Rohres condensirt. Schliesslich erhitzt man das Calciumoxalat bezw. das Carbonat, welches sich am geschlossenen Rohrende befindet, um einen schwachen Gasstrom zu erzeugen, welcher die kleine, als Dampf in den leeren Theilen des Apparates zurückgebliebene Menge Quecksilber austreibt.

Nun schneidet man die Spitze an der Umbiegungsstelle *g* ab, spült das in ihr condensirte Quecksilber in den Kolben und führt dann alles erhaltene Quecksilber in einen tarirten kleinen Tiegel über, in welchem man es, wie oben (§ 984) beim Stannochloridverfahren beschrieben ist, trocknet und wägt.

— Um das Kalkverfahren auf Quecksilberjodide anzuwenden, muss man, da dieselben durch Calciumoxyd allein nicht vollständig zersetzt werden, $^2/_3$ bis $^3/_4$ des vorderen körnigen Kalkes durch spiralförmig so zusammengerolltes Kupfergewebe ersetzen, dass es das Rohr dicht ausfüllt[2]). Das auf Rothgluth erhitzte Kupfer zersetzt die Dämpfe der Quecksilberjodide, welche der Reduction durch Calciumoxyd entgangen sein könnten.

Nach H. Rose[3]) werden die Jodide durch Kaliumcyanid vollständig zersetzt; er wendet ein Gemisch von 1 Th. Kaliumcyanid und 2 Th. gebranntem Kalk an.

---

[1]) Bei allen derartigen Apparaten bezeichnet man als „vorderen" denjenigen Theil, aus welchem die Producte entweichen sollen, und als „hinteren" den entgegengesetzten; dieser kann geschlossen, wie in vorliegendem Falle, oder offen sein, so dass man einen Gasstrom eintreten lassen kann.

[2]) In dieser Form stellt das Kupfer eine sehr poröse Masse dar, welche der Einwirkung der es durchdringenden Producte eine grosse Oberfläche darbietet. Dieses Verfahren wurde schon 1829 von Jordan für den quantitativen Nachweis des Quecksilbers angegeben (*Jahrb. Ch. u. Phys.* **3** (1829), 339).

[3]) *Pogg. Ann.* **118** (1863), 165.

989. IX. **Das Verfahren von Eschka**[1]). Das Verfahren wird zur schnellen technischen Bestimmung des Quecksilbers in Erzen, welche das Metall im Wesentlichen als Sulfid enthalten, angewandt; wir erwähnen es ganz besonders wegen seiner Eigenart.

Die fein gepulverte, gewogene Substanz wird in einem tiefen Porzellantiegel mit der Hälfte ihres Gewichtes an Eisenfeilspänen[2]) gemischt; über das Gemisch schichtet man eine Lage reiner Eisenspäne und bedeckt den Tiegel mit einem tarirten Deckel von Feingold, welcher Schalenform hat und dicht auf dem Tiegelrande aufliegt. In die Vertiefung des Deckels giesst man destillirtes Wasser, um das Quecksilber zu condensiren; nun erhitzt man den Tiegelboden mässig: das Quecksilber wird verflüchtigt, verdichtet sich an dem Golddeckel und amalgamirt sich mit demselben. Nach beendeter Operation reinigt man den Deckel durch Abspritzen mit Alkohol, trocknet ihn in einem Exsiccator und wägt ihn von Neuem. Durch Erhitzen des Deckels macht man ihn für einen neuen Versuch bereit.

Im Wesentlichen läuft das Verfahren auf das von Jordan (siehe § 988, S. 83, Fussnote 2) angegebene Mittel zum qualitativen Nachweise des Quecksilbers hinaus.

990. X. Nach M. C. Schuyten[3]) werden die Sauerstoffsalze, die Chloride und das Oxyd, mögen diese Verbindungen gelöst oder in Wasser suspendirt sein, durch Natriumsuperoxyd zu Metall reducirt. Man fügt das Reagens zu der gelösten oder suspendirten Substanz, solange noch ein Niederschlag entsteht, und erwärmt gelinde. Das hierdurch reducirte Metall wird in einen tarirten Tiegel gebracht und, nachdem es im Exsiccator getrocknet ist, gewogen.

Das Sulfid wird unter diesen Umständen nicht zu Metall reducirt.

B. Durch Titrimetrie.

991. Für die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers hat man in höherem Grade, als für die gewichtsanalytische, die Verfahren, welche auf Mercuroverbindungen anwendbar sind, von den für Mercuriverbindungen geeigneten zu unterscheiden; für die allgemeine Bestimmung des Quecksilbers, ohne Rücksicht auf seinen Verbindungszustand, ist keines direct geeignet.

Wenn man daher ein Verfahren der zweiten Gruppe (für Mercuriverbindungen) auf Mercurosalze anwenden will, muss man diese entsprechend umformen, z. B. durch Brom (siehe § 982); umgekehrt kann man bisweilen auch ein Mercurisalz nach seiner Reduction zu einer Mercuroverbindung bestimmen (§ 995).

---

[1]) *Oesterr. Z. f. B.- u. H.-W.* **20** (1872), Nr. 9.

[2]) Die Feilspäne müssen ganz frei von Fett sein.

[3]) *Ch.-Z.* **20** (1896), 239.

1. Verfahren, welche auf die Mercurosalze anwendbar sind.

992. I. **Durch Natriumchlorid.** Man lässt in die kalte Lösung des Mercurosalzes, welche nur eine saure Lösung des Nitrates sein kann, eine titrirte Lösung von Natriumchlorid bis zu einem gewissen Ueberschusse einfliessen; dann filtrirt man (partielle Filtration [§ 65] ist hier besonders am Platze), neutralisirt das Filtrat durch aufgeschlämmtes Calciumcarbonat bis zur beginnenden leichten Trübung, und titrirt den Ueberschuss des Chlorides durch Silbernitrat, mit Anwendung von Kaliumchromat als Indicator, zurück.

In Gegenwart von Mercurisalzen ist das Verfahren nicht anwendbar, weil diese einer genauen Bestimmung des Chlors durch Silbernitrat hinderlich sind.

993. II. **Durch Jod**[1]). Man sammelt das durch Fällung mittels Natriumchlorid erhaltene Mercurochlorid auf einem Filter und wäscht es aus; dann bringt man es in einer verschliessbaren Flasche mit einer titrirten Lösung von Jod in Kaliumjodid in Berührung. Nach längerer Digestion löst sich das Mercurochlorid, indem es in Mercuri-Kaliumjodid übergeht:

$$Hg_2Cl_2 + 6\,KJ + 2\,J = 2\,HgK_2J_4 + 2\,KCl.$$

Schliesslich bestimmt man den Jodüberschuss mittels einer titrirten Lösung von Natriumhyposulfit durch doppelte Zurücktitrirung, d. h. indem man zuerst einen Ueberschuss von Natriumhyposulfit dazu giebt und diesen mit einer titrirten Jodlösung zurückbestimmt.

Der Verfasser giebt keinen Grund an, weshalb er den Jodüberschuss nicht direct mit Hyposulfit titrirt.

994. III. **Durch Kaliumpermanganat**[2]). Man fällt das Quecksilber durch Natriumchlorid, sammelt den Niederschlag und wäscht ihn aus. Dann durchstösst man das Filter und spült den Niederschlag in eine Flasche ab, in welcher man ihn mit einem Ueberschusse von titrirtem Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Nun verschliesst man die Flasche und schüttelt zwei bis drei Minuten tüchtig um. Nach dieser Zeit bestimmt man den Ueberschuss von Permanganat mittels einer titrirten Lösung von Oxalsäure oder von einem Ferrosalze.

A. Haswell[3]) titrirt das Mercurochlorid mit Hülfe von Permanganat, indem er seine Eigenschaft, Ferrisalze in Gegenwart von Stannichlorid zu reduciren, benutzt:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\,HCl = 2\,HgCl_2 + SnCl_4 + Fe_2(SO_4)_2 + H_2SO_4.$$

Das entstandene Ferrosalz wird durch Permanganat bestimmt.

---

[1]) Hempel: *Ann.* **110** (1859), 176.
[2]) Hempel: *Ann.* **107** (1858), 98.
[3]) *Rep. anal. Ch.* **2** (1882), 84.

2. Verfahren, welche auf die Mercurisalze anwendbar sind.

995. I. **Durch Jod oder Permanganat.** Man fällt das Quecksilber als Mercurochlorid durch phosphorige Säure und Natriumchlorid (§ 983) und behandelt den Niederschlag, wie oben angegeben, mit Jod (§ 993) oder mit Kaliumpermanganat (§ 994).

Das Mercurochlorid kann man auch in der Weise erhalten, dass man die Mercurilösung erst mit Natriumchlorid, wenn das Quecksilber nicht als Chlorid vorhanden ist, dann mit Ferrosulfat und Kalihydrat und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure behandelt[1]). Das entstehende Ferrohydrat reducirt die Mercuriverbindung, und nach der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure, welche die Hydrate löst, bleibt Mercurochlorid ungelöst zurück.

996. II. **Durch Kaliumjodid**[2]). Dieses Verfahren beruht auf der Entstehung von löslichem Kalium-Mercurijodid K_2HgJ_4 und auf der Thatsache, dass auf Zusatz eines Mercurisalzes zu der Lösung des Doppeljodides ein rother Niederschlag von Mercurijodid entsteht:

$$K_2HgJ_4 + HgCl_2 = 2\,HgJ_2 + 2\,KCl.$$

Man wendet umgekehrte Titrirung an (§ 221): die das Quecksilber als Mercurichlorid enthaltende Lösung lässt man aus einer Burette in 10 ccm einer titrirten Kaliumjodidlösung mit $T_{Hg} = 0{,}01$ gr fliessen, bis ein schwacher, bleibender rother Niederschlag entsteht.

Den Titer der Jodidlösung stellt man am besten experimentell mit reinem Mercurichlorid.

Das Verfahren giebt nur dann befriedigende Resultate, wenn man immer unter fast identischen Umständen hinsichtlich Concentration etc. arbeitet; denn die Löslichkeit des Mercurijodides in Kaliumjodid schwankt mit der Concentration der Lösung und wird wahrscheinlich auch noch durch die Gegenwart fremder Salze beeinflusst.

997. III. **Durch Natriumhyposulfit.** J. Scheerer hat ein Verfahren auf folgende Reaction hin gegründet:

$$3\,HgCl_2 + 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,H_2O = Hg_3S_2Cl_2 + 2\,Na_2SO_4 + 4\,HCl.$$

Das Quecksilber kann auch als Nitrat vorhanden sein.

Man setzt das Hyposulfit so lange hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht.

Es ist nicht vorauszusetzen, dass das Verfahren sehr genaue Resultate giebt.

998. IV. **Das Liebig'sche Verfahren**[3]). Natriumphosphat giebt mit Mercurinitrat einen weissen Niederschlag, dieser Niederschlag entsteht nicht mit Mercurichlorid; ferner wird, wenn man Natriumchlorid zu Mercurinitrat setzt, das Quecksilber in Mercurichlorid übergeführt.

---

[1]) Hempel: *Ann.* **107** (1858), 99.

[2]) Personne: *Bull. Soc. ch.* **1863**, 274.

[3]) *Ann.* **85** (1853), 289 u. 307.

Dieses verschiedene Verhalten der Mercurisalze hat Liebig zu der Bestimmung des Quecksilbers in zweierlei Weise benutzt. Die rationellste besteht in umgekehrter Titration: man lässt die möglichst neutrale, das Quecksilber nur in Form von Mercurinitrat enthaltende Lösung in ein bekanntes Volumen von titrirtem Natriumchlorid, welchem Natriumphosphat zugesetzt ist, fliessen, bis dauernde Trübung entsteht.

Das Verfahren ist nicht besonders befriedigend.

— Von anderen Verfahren wollen wir noch das von R. Namias[1]) vorgeschlagene erwähnen: es beruht auf der Reduction durch Stannochlorid.

C. Durch Colorimetrie.

999. Durch Schwefelwasserstoff. Zur Bestimmung des Quecksilbers in sehr verdünnten Lösungen, welche als Desinfectionsmittel benutzt werden, hat man die Ueberführung des Metalles in Sulfid und Vergleichung der entstehenden Färbung mit Färbungen, welche unter gleichen Umständen in Lösungen von bekanntem Gehalte entstehen, vorgeschlagen[2]) (vergl. § 971).

Silber.

Eigenschaften des Silbers.

1000. 1*. Das Silber ist ein weisses, glänzendes, sehr dehnbares Metall, welches bei 954° schmilzt[3]). Es verändert sich an der Luft in geschmolzenem Zustande nicht, absorbirt aber Sauerstoff (22 Vol.), welchen es beim Erkalten wieder abgiebt („Spratzen", siehe § 1002, S. 94). Bei der durch Knallgasgebläse erzeugten Temperatur ist es flüchtig und kann destillirt werden.

2. Chlorwasserstoffsäure ist auf das Silber ohne Einwirkung.

Heisse und concentrirte Schwefelsäure löst es unter Freiwerden von schwefliger Säure:

$$2\,Ag + 2\,H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2\,H_2O + SO_2.$$

Salpetersäure löst es sehr leicht:

$$3\,Ag + 4\,HNO_3 = 3\,AgNO_3 + 2\,H_2O + NO.$$

Königswasser führt es in unlösliches Chlorid über.

3. Das Silber wird von den geschmolzenen Hydraten und Nitraten der Alkalien sehr wenig angegriffen.

4. Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide bräunen oder schwärzen es bei Zutritt der Luft in Folge einer Bildung von Sulfid.

— Das Silber bildet, soweit bekannt, nur eine Reihe beständiger Salze; sie entsprechen dem Oxyde Ag_2O und nähern sich in manchen Eigenschaften den Mercurosalzen.

---

[1]) *Gazz. ch. ital.* **21**, II (1891).

[2]) L. Vignon: *C. r.* **116** (1893), 584.

[3]) Violle: *C. r.* **89** (1879), 702.

Eigenschaften der Silbersalze.

1001. 1. Die Mehrzahl der Silbersalze ist farblos oder gelb; viele von ihnen sind in Wasser unlöslich oder schwer löslich; manche schwärzen sich am Tageslichte; das Nitrat besitzt diese Eigenschaft nicht, wenn es rein ist.

2*. Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chloride rufen in Lösungen, besonders in solchen, welche freie Salpetersäure enthalten, einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid, AgCl, hervor, welcher sich beim Umrühren und Erwärmen zusammenballt:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3.$$

Ist die Menge des gelösten Silbers sehr gering, so entsteht nur eine milchige Trübung, welche sich äusserst langsam absetzt.

Am Tageslichte erleidet das Silberchlorid eine oberflächliche Zersetzung, es giebt Chlor ab und wird anfangs violett, später schwarz, in Folge einer theilweisen Reduction zu Argentochlorid (Chlorür) oder zu Silber[1]).

Es ist in verdünnten Säuren unlöslich.

Concentrirte Salzsäure und concentrirte Lösungen von Alkalichloriden sowie von manchen anderen Chloriden, z. B. Calciumchlorid, Ferrichlorid, Cuprichlorid, wirken merklich lösend ein, besonders in der Wärme. Beim Verdünnen dieser Lösungen wird das Chlorid wieder gefällt, aber als körniger Niederschlag.

Die besten Lösungsmittel für das Silberchlorid sind: Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Natriumhyposulfit und Kaliumcyanid; es bilden sich lösliche ammoniakalische Verbindungen oder Doppelsalze.

Das Silberchlorid ist auch in Mercurinitrat löslich; Natriumacetat fällt es aus dieser Lösung.

Bei 260° schmilzt es, ohne Zersetzung zu erleiden; nach dem Erkalten bildet es eine hornartige, gelbliche Masse.

In einem Wasserstoffstrome erhitzt, wird es zu Metall reducirt.

Mit Zink oder Cadmium, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser, in Berührung gebracht, wird es allmählich in seiner ganzen Masse reducirt[2]), mag es vorher geschmolzen gewesen sein oder nicht:

$$2AgCl + Cd = 2Ag + CdCl_2.$$

Die Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure begünstigt die Reduction, wahrscheinlich, weil diese Säuren gute Leiter der Elektricität sind.

3. Kaliumjodid erzeugt einen ganz hellgelben Niederschlag von Silberjodid, welcher fast dieselben Eigenschaften wie das Chlorid

---

[1]) Die letzte Arbeit über diesen Gegenstand, welcher eine grosse Zahl von Abhandlungen veranlasst hat, ist von Béchamp veröffentlicht: *Bull. Soc. ch.* [3] **6** (1891), 836.

[2]) Zuerst von Arfwedson etwa 1817 beobachtet.

besitzt, nur in Ammoniak nahezu unlöslich ist; hingegen geht das Jodid mit Ammoniak eine weisse Verbindung von Silber-Ammonium-Jodid ein.

4. Schwefelwasserstoff fällt aus den neutralen oder schwach sauren Silberlösungen schwarzes Silbersulfid:

$$2\,AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2\,HNO_3.$$

Dieses Sulfid ist in Alkalisulfiden, in verdünnten Säuren und in Kaliumcyanid unlöslich.

Von Salpetersäure wird es leicht gelöst.

5. Alkalisulfide rufen denselben Niederschlag hervor:

$$2\,AgNO_3 + (NH_4)_2S = Ag_2S + 2\,NH_4NO_3.$$

6*. Giesst man zu einer neutralen Silberlösung vorsichtig verdünntes Ammoniak, so entsteht ein heller, graubrauner Niederschlag von Oxyd, Ag_2O, welcher in einem Ueberschusse von Ammoniak und in Ammoniumsalzen sehr leicht löslich ist.

Um die Reaction hervorzurufen, verfährt man am besten so, dass man die Lösung mit sehr verdünntem Ammoniak überschichtet (§ 158); man sieht bald an der Berührungszone den Niederschlag in Folge von Diffusion entstehen.

Auf Zusatz von Kaliumjodid zu einer ammoniakalischen Silberlösung entsteht ein weisser Niederschlag von Silber-Ammonium-Jodid, wenn das Ammoniak in starkem Ueberschusse vorhanden ist, im anderen Falle entsteht ein gelblicher Niederschlag von einfachem Jodid.

7. Die fixen Alkalien geben denselben Niederschlag wie Ammoniak, und ein Ueberschuss von ihnen löst ihn nicht.

Ist ein Bleisalz in genügender Menge zugegen, so bewirken die fixen Alkalien einen lebhaft gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel Ag_2PbO_2 oder $Ag_2Pb_2O_3$ zu entsprechen scheint (vergl. § 948, Nr. 6).

8. Die Carbonate der fixen Alkalien fällen gelbliches Silbercarbonat.

9. Ammoniumcarbonat ruft denselben Niederschlag hervor; ein Ueberschuss dieses Reagens löst ihn aber leicht.

10. Kaliumcyanid bildet einen Niederschlag von Silbercyanid, welcher dasselbe Aussehen hat wie das Silberchlorid und wie dieses in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Es löst sich in Ammoniak und in einem Ueberschusse des Reagens. Letzteres bildet das Doppelcyanid $KAgCy_2$. Auf Rothgluth erhitzt, zersetzt sich das Silbercyanid und lässt metallisches Silber zurück:

$$AgCy = Ag + Cy.$$

11. Die löslichen Sulfocyanide fällen aus Silberlösungen weisses Silbersulfocyanid, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist. Eine Lösung von Ferrisulfocyanid wird daher entfärbt.

12. Kaliumchromat ruft, in neutralen Silberlösungen, einen dunkelrothen Niederschlag von Silberchromat hervor (s. § 521, Nr. 8):

$$2\,AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2\,KNO_3.$$

Der Niederschlag ist in Wasser kaum, in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure, und in Ammoniak sehr löslich. Mit der Lösung eines Chlorides behandelt, geht er in Silberchlorid über:

$$Ag_2CrO_4 + 2\,NaCl = 2\,AgCl + Na_2CrO_4.$$

13. Behandelt man eine ammoniakalische Silberlösung mit einer ammoniakalischen Lösung von Cuprochlorid[1]), so wird das Silber pulverförmig gefällt.

Man kann sich die Reaction durch nachstehende Formel veranschaulichen, wenn sie auch die Mitwirkung der in der Flüssigkeit vorhandenen Ammoniumverbindungen nicht berücksichtigt:

$$2\,AgCl + Cu_2Cl_2 = 2\,Ag + 2\,CuCl_2.$$

14. Ferroverbindungen, namentlich Ferrosulfat, reduciren Silbernitrat wie auch Silbersulfat in wässriger und in schwach schwefelsaurer Lösung, besonders leicht bei Erwärmung, zu hellgelbem, pulvrigem, mitunter auch rein weissem, krystallinischem Silber.

15. Kupfer, Cadmium, Zink scheiden aus neutralen oder sauren Lösungen der Silbersalze metallisches Silber ab.

16*. Auf Kohle mit Soda im Reductionsfeuer erhitzt, geben die Silbersalze weisse, glänzende, dehnbare Metallkügelchen, welche sich in der Oxydationsflamme nicht verändern.

Da das Silber bei der Temperatur, bei welcher man diese Reaction gewöhnlich ausführt, nicht flüchtig und unter diesen Umständen auch nicht oxydirbar ist, erhält man keinen Beschlag.

Erhitzt man aber das Silber bei sehr hoher Temperatur andauernd, so kann ein schwacher, rothbrauner Beschlag von Oxyd entstehen (Plattner). In Gegenwart von Blei oder Antimon oder noch besser in Gegenwart beider Metalle entsteht, wenn auch schwierig, ein carmoisinrother Beschlag.

Die Reduction der Silberverbindungen lässt sich auch an einem Kohlenstäbchen bewerkstelligen (siehe § 196).

17. Nach dem Bunsen'schen Verfahren der Flammenreactionen geben die Silberverbindungen keine Beschläge.

Bestimmung des Silbers.

A. Durch Wägung.

Auf trockenem Wege.

1002. I. **Durch Abtreiben (Cupellation).** Dieses Verfahren ist der Gewinnung des Silbers durch hüttenmännischen Betrieb nachgebildet.

[1]) Man bereitet diese ammoniakalische Lösung kurz vor ihrer Verwendung, indem man eine Lösung von Cuprichlorid und von Ammoniumchlorid mit Spänen von metallischem Kupfer zum Sieden erhitzt, bis Entfärbung eingetreten ist, und dann einen Ueberschuss von Ammoniak hinzufügt.

Seine Anwendung datirt Jahrhunderte lang zurück, so lange, als man im Grossbetriebe das Silber aus Bleierzen durch die noch heute in ihren Grundzügen in Anwendung stehenden Processe gewinnt.

Das Verfahren der Bestimmung des Silbers durch Abtreiben ist dann anwendbar, wenn eine Legirung des Silbers mit Blei vorliegt: wir werden im folgenden Paragraphen darauf zurückkommen, wie solche Legirungen herzustellen sind, wenn die zu untersuchende Substanz das Silber in einer anderen Form enthält. Das Verfahren beruht auf den Thatsachen, dass Blei, bei Luftzutritt und bei entsprechend hoher Temperatur geschmolzen, leicht, Silber dagegen unter diesen Umständen nicht oxydirt wird, sodann darauf, dass Bleioxyd schmelzbar ist, und dass ferner Legirungen von Blei und Silber, unter solchen Umständen behandelt, in der Art zerlegt werden, dass beide Metalle sich so verhalten, als wenn sie unverbunden neben einander beständen. Sorgt man dafür, dass das sich bildende Bleioxyd regelmässig entfernt wird, so bleibt schliesslich das Silber in reinem Zustande zurück. Beim Abtreiben erfolgt diese Entfernung des Bleioxydes in der Weise, dass man es von einer porösen Unterlage, auf welcher die Legirung geschmolzen wird, aufsaugen lässt.

So einfach die Grundlagen des Verfahrens auch sind, so erfordert doch seine richtige Ausführung einen nicht ganz geringen Grad von Uebung und Beobachtung. Auf alle bei ihm in Betracht kommenden Einzelheiten einzugehen, liegt ausserhalb des Planes unseres Buches; wir verweisen hinsichtlich ihrer auf die reichliche und vortreffliche Fachliteratur, welche die „Probirkunst" behandelt[1]). Unsere Aufgabe ist, die sich abspielenden Vorgänge theoretisch zu erörtern.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich gewöhnlich eines Muffelofens (siehe § 11), in welchem die zu erhitzende Probe mit dem Heizmateriale in keine directe Berührung kommt. Man wendet jetzt häufig solche mit Gasfeuerung versehenen Oefen an, welche vor den für festes Brennmaterial, namentlich den für Steinkohlen eingerichteten Oefen den besonderen Vortheil haben, dass die anzuwendende Temperatur leicht und schnell regulirt werden kann. Die Muffeln werden oft in der Rückwand und den Seitenwänden mit Oeffnungen versehen, um den Bleidämpfen Abzug zu gestatten. Das ist nicht praktisch, weil durch diese Einrichtung zu heftiger Zug in der Muffel entsteht, wodurch, wie wir unten sehen werden, starke Silberverluste in Folge einer Verflüchtigung veranlasst werden.

Als poröse Unterlage dienen kleine Näpfchen, „Capellen" (Fig. 182), welche durch Pressen angefeuchteter, gemahlener Knochenasche mit oder ohne Zusatz sog. „Aescher" (Seifensiederasche) in geeignete Formen hergestellt werden. Für den Erfolg des Abtreibens ist es von Wichtigkeit,

Fig. 182.

[1]) Vergl. besonders die Werke von Plattner, Kerl, Balling, Berthier, Percy u. A.

dass die Capellen, welche käuflich zu haben sind, den richtigen Grad von Porosität zur leichten Aufnahme des Bleioxydes besitzen, ohne indessen zu leicht zerbrechlich zu sein. In den Probirlaboratorien pflegen Capellen verschiedenster Grösse, welche Bleimengen von 1 bis 30 gr und mehr fassen, vorräthig zu sein.

Ein noch geeigneteres Material zur Herstellung der Capellen ist ein Gemisch von fein geschlämmtem Thon mit sehr feinem Sande. Solche Capellen sind weniger zerbrechlich und glatter als die soeben bezeichneten und nehmen das Bleioxyd mit gleicher Leichtigkeit auf.

Je nach seiner Grösse kann man nach Bedarf die Muffel des Ofens mit 4, 6, 12 und mehr Capellen besetzen, so dass sich die einzelnen mit den Rändern beinahe berühren. Man benutze nie mehr als die in zwei Reihen, von welchen die vordere etwa 5 cm von der Muffelöffnung entfernt liegt, aufgestellten Capellen, um die für das Abtreiben günstigsten Verhältnisse möglichst gleichmässig für alle Proben herstellen zu können.

Man erhitzt nun die Capellen auf helle Rothgluth und setzt erst dann in jede mit einer geeigneten Zange eine der abgewogenen Proben des zu untersuchenden silberhaltigen Bleis, welche man durch kurzes Schliessen der Muffel durch einen Vorsetzer zum schnellen Einschmelzen bringt. Würde man die Proben in die nicht genügend heissen Capellen setzen, so würden nicht allein Bleikörnchen an den Rändern hängen bleiben und hierdurch Verluste verursacht werden, sondern es würden auch in den Poren eingeschlossene Luft, Kohlensäure oder Wasser, welche erst bei hoher Temperatur vollständig entweichen, ein Herausschleudern von bereits geschmolzenem Blei verursachen.

Oeffnet man die Muffel nach kurzer Zeit (etwa nach einer Minute), so bieten sich folgende Erscheinungen dar. Man sieht in der durch das kalte Metall etwas abgekühlten und daher schwächer roth glühenden Capelle das geschmolzene Metall mit schwach convexer, glänzender Oberfläche stärker glühen als die Capelle selbst, während gleichzeitig mehr oder weniger dichte Dämpfe von Bleioxyd, der „Bleirauch", aufsteigen. Für den erfahrenen Probirer geben das Aussehen und die Bewegung dieses Rauches wichtige Anhaltspunkte für die Beurtheilung, wie der Process des Abtreibens verläuft. Der Rauch soll sich wolkenartig und langsam aus der Muffel herausbewegen.

Viel wichtiger jedoch ist die fortgesetzte Beobachtung der Capelle mit ihrem Inhalte. Die Oberfläche des eingeschmolzenen Metalles überzieht sich sofort mit einer dünnen Haut von Bleioxyd, welche beständig nach der Wandung der Capelle abfliesst, hier in dem Winkel zwischen der convexen Oberfläche des Metallbades und der Höhlung der Capelle, ein schmales rothes Rändchen bildend, sich staut, und gleichmässig von der porösen Capellenmasse aufgesogen wird. Das sich hier sammelnde geschmolzene Bleioxyd erscheint minder stark glühend als die Metall-

oberfläche, weil letzterer durch die Oxydation des Bleis eine grosse Wärmemenge zugeführt wird, während die Capelle selbst, welche ausschliesslich in den heissen Muffelwänden ihre Wärmequelle hat, weniger heiss ist. Ist diese Wärmemenge so gross, dass die Capelle selbst hellglühend ist, so wird das in dem bezeichneten Winkel sich sammelnde Bleioxyd schnell aufgesogen, ein rothes Rändchen ist nicht sichtbar, das sich neu bildende Bleioxyd fliesst schnell ab und zieht mechanisch Bleikügelchen mit ihrem Silber in die Capellenmasse hinein: es entsteht ein Silberverlust durch den „Capellenzug". Wird dagegen die Capelle in Folge mangelnder Wärmezufuhr von aussen zu kalt, so erkaltet auch das Bleibad, das Bleioxyd beginnt kleine Schollen zu bilden, welche, träge abfliessend, ebenfalls silberhaltiges Blei mit sich nehmen; das Rändchen wird breiter und breiter, bedeckt mit einer dicken Schicht das Bleibad und bringt dieses zum Erstarren: die Probe ist „erfroren". Ist bereits eine Probe, bei welcher das Rändchen eine erhebliche Breite angenommen, nicht mehr als durchaus zuverlässig zu betrachten, so ist eine erfrorene Probe durchaus zu verwerfen, weil eine für den Process zu hohe Temperatur erforderlich ist, um das erstarrte Metall und die erkaltete Capelle wieder auf Treibhitze zu bringen.

Je mehr Blei in Bleioxyd übergeführt und als solches von der Capelle aufgenommen wird, um so mehr reichert sich der Silbergehalt in dem zurückbleibenden Blei an; letzteres wird immer schwerer schmelzbar. Es ist erforderlich, die Temperatur durch äussere Wärmezufuhr (stärkere Gaszuführung, bei Heizung mit festem Brennmateriale Oeffnung der Zugschieber u. dergl.) entsprechend zu erhöhen. Dabei muss die Capelle, namentlich an ihrem oberen Theile, kühler bleiben als das Bleibad; man erkennt den richtigen Verlauf des Abtreibens in diesem Stadium daran, dass sich an den kälteren Capellenrändern ein Kranz von zarten, glänzenden Bleioxydkrystallen, die „Federglätte", absetzt; sie sind das Product der Verdichtung von Bleioxyddämpfen, welche aus dem heissen Bleibade aufsteigen.

Ist das Blei bis auf einen sehr kleinen Rest entfernt und das Häutchen des sich noch bildenden Bleioxydes sehr dünn, so scheint das Metall in lebhaft kreisende, in treibende Bewegung zu gerathen; seine Oberfläche erglänzt in Regenbogenfarben, bis plötzlich das reine Silber als glänzend weisses Korn erscheint. Diese Erscheinung nennt man den „Silberblick"; sie tritt nur dann auf, wenn die Temperatur genügend hoch ist, um auch das reine Metall in Schmelzfluss zu erhalten.

Es ist ersichtlich, dass die richtige Ausführung des Treibens hauptsächlich von der richtigen Regulirung der Temperatur abhängt; die Resultate werden um so richtiger, je weniger man sich von der in der betreffenden Phase gerade erforderlichen Hitze entfernt.

Hat das Silber geblickt, so lässt man es möglichst langsam abkühlen und erstarren. Wie wir wissen (§ 1000, Nr. 1), absorbirt ge-

schmolzenes Silber Sauerstoff, welcher beim Erkalten wieder entweicht. Ein schnelles Abkühlen bewirkt ein plötzliches Entweichen dieses Gases; dasselbe durchbricht explosionsartig die dünne, zuerst erstarrte Kruste und reisst, wie die aus einem vulcanischen Krater entweichenden Gase, Theilchen des Silbers mit sich, dieselben oft über den Rand der Capelle hinausschleudernd: „Spratzen" nennt der Probirer diese unangenehme Erscheinung.

Nach völligem Erstarren hebt man das Silberkorn, welches an seiner unteren Fläche glatt sein muss und keine Wurzeln zeigen darf, mit einer Flachzange heraus, putzt mit einer weichen Bürste die ihm anhaftende Capellenmasse ab und wägt es.

Von anderen Metallen, welche das abzutreibende Blei ausser Silber enthalten könnte, kommen in der Praxis nur folgende zur Berücksichtigung:

Wismuth ist wie das Blei leicht schmelzbar und oxydirbar und das sich bildende Oxyd ist ebenfalls, wie das Bleioxyd, schmelzbar. Seine Anwesenheit hindert daher die Bestimmung des Silbers durch Abtreiben nicht. Erwähnenswerth ist aber folgende Thatsache. Da das Wismuth sich weniger leicht oxydirt als das Blei, verbleibt es in der Metalllegirung, bis das Blei fast vollständig entfernt ist. Während das Bleioxyd die Capellenmasse rein gelb färbt, erscheint dieselbe in der nächsten Umgebung des erstarrten Silberkornes grünlich, wenn in dem Blei eine auch nur äusserst geringe Menge Wismuth enthalten war. Im hüttenmännischen Betriebe benutzt man bisweilen diese Eigenschaft des Wismuths, indem man die letzten Mengen Bleioxyd (Glätte), in welchen sich das Wismuth angereichert hat, für sich auffängt.

Kupfer wird, wenn Blei in genügendem Ueberschusse vorhanden ist, als Oxyd (Cuprooxyd) von dem Bleioxyd gelöst und ebenfalls in die Capelle übergeführt. In einer Legirung von Kupfer und Silber kann daher letzteres durch Abtreiben ebenfalls bestimmt werden, wenn ihr eine reichliche Menge Blei zugesetzt wird. Die Resultate fallen aber weniger genau als beim Abtreiben einer reinen Blei-Silber-Legirung aus, weil das schwer schmelzbare Kupfer die Anwendung einer höheren Temperatur bedingt.

Antimon beeinträchtigt in kleinen Mengen das Abtreiben nicht; grössere Mengen (etwa über 5—6 %) machen die Resultate ungenau, weil das Antimonoxyd nur schwierig von der Capellenmasse aufgenommen wird; noch grössere Mengen bewirken ein Springen und Bersten der Capelle.

1003. II. **Durch Reduction in Gegenwart von Blei und Abtreiben.** Soll das Silber in einem Bleierze bestimmt werden, so schmilzt man dasselbe nach einem der bei der Bestimmung des Bleis auf trockenem Wege angegebenen Verfahren (§ 975) und treibt den erhaltenen Regulus ab.

Enthält das Erz wenig oder kein Blei, so setzt man dieses als Metall

oder Oxyd dem Erze in genügender Menge zu. Kupferreiche Erze oder Producte behandelt man vortheilhaft vorher mit Salpetersäure, fällt etwa gelöstes Silber durch einen oder einige Tropfen Salzsäure, sammelt das Ungelöste auf einem Filter und schmilzt es mit einem bleiischen Zusatze. Antimonhaltige Erze und Producte verlangen eine entsprechende Vorbehandlung, durch welche das Antimon in Lösung übergeführt wird.

1004. III. **Durch einfaches Glühen.** Das Oxyd, das Sulfid, das Nitrat, das Carbonat, das Cyanid des Silbers, ferner die von organischen Säuren derivirenden Silbersalze, alle diese Substanzen, mögen sie für sich oder von flüchtigen oder verbrennbaren Stoffen begleitet vorliegen, hinterlassen metallisches Silber, wenn man sie an der Luft oder in geschlossenem Tiegel, je nach den Umständen, glüht.

1005. IV. **Durch Glühen unter Wasserstoff.** Erhitzt man das Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat oder Sulfid des Silbers in einem Wasserstoffstrom in einem Rose'schen Tiegel, so tritt leicht Reduction zu metallischem Silber ein.

Da zu diesem Verfahren eine nur mässig hohe Temperatur erforderlich ist, so kann man bei ihm ein Kugelrohr aus schwer schmelzbarem Glase benutzen. Der anzuwendende Apparat, welcher Art er auch sein mag, wird vorher tarirt und man erfährt aus der Zunahme des Gewichtes das Gewicht des Silbers.

Das Silberjodid wird unter diesen Umständen nicht reducirt; man muss es daher, um es dem Verfahren zugänglich zu machen, erst durch Erhitzen in einem Chlorstrome in Chlorid überführen, welches alsdann unter Wasserstoff erhitzt wird.

Auf nassem Wege.

1006. V. **Durch Reduction mittels Cadmium**[1]. Das Cadmium oder, statt seiner, das Zink reducirt lösliche Silbersalze leicht; das gefällte Silber kann dann ohne Schwierigkeiten gesammelt und gewogen werden.

Dieses Verfahren kann auch auf das Chlorid, Bromid und Jodid, besonders nachdem dieselben geschmolzen sind, angewandt werden. Man legt in diesem Falle ein Stück Cadmium auf die Substanz und bedeckt das Ganze mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Die Reduction pflanzt sich allmählich durch die ganze Masse fort, indem sich ein elektrolytischer Vorgang abspielt. Ist alles Silber reducirt, so nimmt man das ungelöst gebliebene Cadmium heraus, wäscht das Silber mehrere Male mit siedendem Wasser aus, bis das Waschwasser durch einen Tropfen Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, glüht mässig und wägt.

Um sich zu überzeugen, dass die Reduction vollständig und der Niederschlag gut ausgewaschen war, löst man das Silber in verdünnter Salpetersäure auf: es muss eine vollkommen klare Lösung entstehen.

---

[1]) A. Classen: *J. prakt. Ch.* **97** (1866), 217.

Auch die reducirende Wirkung des Hydroxylamins hat man zur Bestimmung des Silbers benutzt[1]). Wir glauben uns auf diese Notiz beschränken zu dürfen, da uns weitere Prüfungen über die Vorzüge des Verfahrens nicht bekannt geworden sind.

1007. VI. **Als Silberchlorid.** Dieses Verfahren ist das bei weitem wichtigste. Man behandelt die neutrale oder schwach saure, mässig verdünnte Lösung mit verdünnter Salzsäure[2]), welche man nach und nach unter tüchtigem Umrühren zusetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nun erwärmt man auf einem Wasserbade und lässt in dem bedeckt gehaltenen Gefässe absitzen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist.

Der Niederschlag von Silberchlorid wird erst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Für die Bestimmung des Gewichtes geben wir dem folgenden Verfahren den Vorzug. Die Hauptmenge des Silberchlorides wird vom Filter möglichst vollständig abgetrennt und vorläufig bei Seite gestellt. Das Filter wird dann verascht, entweder direct in einem Porzellantiegel oder an einer über einen Porzellantiegel gehaltenen Platinspirale. Der Wasserstoff der Cellulose bewirkt eine Reduction von Silberchlorid; die Asche enthält demnach reducirtes Silber. Man befeuchtet sie daher im Porzellantiegel mit 2 oder 3 Tropfen Salpetersäure, erwärmt etwas und setzt, nachdem das Metall vollständig gelöst ist, 1 oder 2 Tropfen Salzsäure hinzu. Nun bringt man den bei Seite gestellten Niederschlag hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Ganze trocken geworden ist, und dann allmählich stärker bis zum Schmelzen[3]). Nach dem Erkalten wägt man. Der Vortheil dieser Art zu arbeiten liegt darin, dass das durch das Säuregemisch frei werdende Chlor dem Silberchloride seine ursprüngliche Farbe, welche es unter dem Einflusse des Lichtes verloren hatte, wiedergiebt. Man kann daher die Bestimmung des Silbers ohne jeden Nachtheil bei Tageslicht vornehmen. Das gilt aber, wie wir schon hier bemerken wollen, nicht für die Bestimmung des Chlors in derselben Form.

Zur Controle kann man das gewogene Silberchlorid durch Wasserstoff reduciren (§ 1005) und dann das Silber wägen.

Man könnte das Silberchlorid auch auf einem tarirten Filter bei 100° trocknen oder das Silber auch als Bromid oder als Jodid bestimmen; doch sind diese Verfahren, ohne Vortheile zu bieten, nur umständlicher.

---

[1]) A. Lainer: *Monatsh. Ch.* **9** (1888), 533.

[2]) Muss die Lösung neutral gehalten werden, so wendet man statt der Salzsäure Natriumchlorid an.

[3]) Es wird bisweilen die Anleitung gegeben, nur bis zum beginnenden Schmelzen zu erhitzen. Nach Versuchen, welche Dr. Nihoul im Laboratorium von Professor De Koninck ausgeführt hat, kann man ohne Nachtheil das Silberchlorid weit über seinen Schmelzpunkt erhitzen (nicht veröffentlichte Versuche).

1008. VII. **Als Cyanid.** Dieses Verfahren, welches die Umkehrung des Verfahrens zur Bestimmung der Cyanide durch Silbersalze darstellt, bietet weder Vortheile gegenüber dem vorigen, noch besonderes Interesse. Man wendet es aber bei der Scheidung von Quecksilber an.

1009. VIII. **Durch Fällung als Sulfid.** Man behandelt die Silberlösung, welche alkalisch, neutral oder, was am besten ist, schwach sauer sein kann, mit Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag von Silbersulfid sammelt man auf einem tarirten Filter und behandelt ihn wie das Cadmiumsulfid (§ 888), oder, einfacher und besonders rathsam, falls dem Niederschlag Schwefel beigemengt ist, man röstet ihn oder glüht ihn in einem Rose'schen Tiegel unter Wasserstoff; in diesen beiden letzteren Fällen erhält man metallisches Silber (§§ 1004 u. 1005).

Unter Umständen, besonders wenn man Veranlassung hat anzunehmen, dass das Silbersulfid nicht ganz rein ausgefallen ist, und wenn es sich um nur sehr kleine Silbermengen handelt, kann man mit Vortheil den Niederschlag auf einer Capelle mit dem Filterchen, bis zu dessen Veraschung, glühen, Blei zusetzen, abtreiben (§ 1002) und das erhaltene Silberkörnchen wägen.

1010. IX. **Durch Elektrolyse in Cyanidlösung**[1]). Von allen Silberlösungen ist diejenige die bei weitem geeignetste, welche man erhält, indem man das Silbersalz mit so viel Kaliumcyanid behandelt, dass das lösliche Doppelsalz entsteht.

Man giebt zur neutralen Silberlösung reines Kaliumcyanid, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder klar gelöst ist, oder man löst, wenn ein unlösliches Silbersalz, wie Chlorid, Bromid, Oxalat, vorliegt, dieses direct in Kaliumcyanid und elektrolysirt die Lösung mit einem schwachen Strome (etwa $^3/_{1000}$ Ampère oder 0,025 bis 0,035 cc Knallgas in der Minute). Den weissen, gut haftenden Niederschlag wäscht man aus, ohne eine andere Vorsicht anzuwenden, als schnell zu arbeiten.

1011. X. **Durch Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung**[2]). Die Nitrat- oder Sulfat-Lösung, welche höchstens 0,5 gr Silber enthalten soll, versetzt man mit $^1/_5$ ihres Volumens an 10 %igem Ammoniak (sp. G. 0,96) und $^1/_{20}$ einer 10 %igen Lösung von Ammoniumsulfat. Man elektrolysirt warm mit einem Strome von $^2/_{100}$ bis $^5/_{100}$ Ampère auf den Quadratdecimeter Elektrodenfläche. Der Niederschlag kann bei unterbrochenem Strome ausgewaschen werden; das Auswaschen muss aber sehr sorgfältig geschehen, da leicht Salze aus der Flüssigkeit zurückgehalten werden.

1012. XI. **Durch Elektrolyse in salpetersaurer Lösung**[3]). Man säuert die Lösung, welche das Silber als Nitrat oder als Sulfat enthalten

[1]) Classen: op. cit. S. 92; J. Riban: op. cit. S. 158.

[2]) Krutwig: *B.* **15** (1882), 1267; von Miller und Kiliani: op. cit. S. 175.

[3]) H. Fresenius und Bergmann: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 324; von Miller und Kiliani: op. cit. S. 175.

kann, mit 3 % ihres Volumens an concentrirter, etwa 57 %iger Salpetersäure (sp. G. 1,36) an und elektrolysirt dann warm mit einem Strome von $^4/_{100}$ bis $^5/_{100}$ Ampère auf den Quadratdecimeter Elektrodenfläche. Der wenig haftende Niederschlag muss bei geschlossenem Strome ausgewaschen werden; er wird, bei 100° getrocknet, gewogen.

Wendet man einen zu starken Strom an oder säuert man nicht genügend an, so scheiden sich am positiven Pole Krystalle von Silbersuperoxyd ab, oder vielmehr von einem Producte, welches man lange als solches betrachtet hat; nach Hampe[1]) soll es ein Gemisch von Superoxyd [AgO] und einem basischen Peroxydnitrat [$(AgO)_4, N_2O_5 + xH_2O$] sein. O. Sulc[2]) giebt ihm die Formel Ag_7NO_{11} und ebenso E. Mulder und J. Heringa[3]); $Ag_7NO_{11} = 2Ag_3O_4 + AgNO_3$.

B. Durch Titrimetrie.

1013. Wir werden zunächst die gewöhnlichen, d. h. diejenigen Verfahren besprechen, welche in analytischen Laboratorien angewandt werden, wenn die Bestimmung des Silbers nicht in einem besonders hohen Grade der Genauigkeit ausgeführt werden soll und besonders wenn durch sie, unter Anwendung von Zurücktitrirung, die umgekehrte Bestimmung anderer Substanzen bezweckt wird. Einen besonderen Paragraphen werden wir dann dem von Stas modificirten Gay-Lussac'schen Verfahren widmen, wie es für eine absolut genaue Bestimmung des Silbers in Münzlegirungen z. B. in der Münzwerkstätte in Brüssel ausgeführt wird.

1014. I. **Durch Natriumchlorid.** (Das einfache Gay-Lussac'sche Verfahren[4]).) Die mit Salpetersäure angesäuerte Silberlösung wird in eine Flasche gebracht, welche mit gut schliessendem und, damit an ihm bei seinem Herausnehmen möglichst wenig Flüssigkeit hängen bleibt, spitz zulaufenden Stopfen versehen ist.

Nun lässt man eine titrirte Lösung von Natriumchlorid zufliessen und schüttelt tüchtig, um das Silberchlorid zum Zusammenballen zu bringen. In die hierdurch geklärte Flüssigkeit lässt man weitere 1 bis 2 Tropfen der Chloridlösung fliessen und bildet sich nach der Menge des

[1]) *Ch.-Z.* **14** (1890), 1779. Die Analyse ergab:
Ag = 79,53 %; O = 14,89 %; N = 1,75 %; H_2O = 3,80 %; Summa: 99,97.

[2]) *Z. anorg. Ch.* **12** (1896), 89 u. 180; **24** (1900), 305.

[3]) *Rec. trav. ch. des Pays-Bas* **15**, I (1896), 236.

[4]) Für ein eingehendes Studium dieses wichtigen Verfahrens sind folgende Quellen zu empfehlen:

Gay-Lussac: *Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide.* Paris 1832; übersetzt von Liebig unter dem Titel: *Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren*, Braunschweig 1833.

Mulder: *Die Silber-Probirmethode*, übersetzt von Dr. Chr. Grimm, Leipzig 1859.

E. Schlösser: *Die Münztechnik*, Hannover 1884.

Ausserdem vergl.: Kerl: *Metallurgische Probirkunst*; Mohr-Classen: *Titrirmethoden.*

entstandenen Niederschlages, sowie nach der Art und Weise seiner Bildung ein Urtheil über das weiter zuzusetzende Volumen von Chloridlösung. In dieser Weise fährt man fort, bis ein Tropfen der Chloridlösung nicht die geringste Trübung mehr hervorruft.

Der einzige Uebelstand dieses Verfahrens liegt in der Langsamkeit, mit welcher es ausgeführt werden muss, wenn man nicht Gefahr laufen will, mit dem Zusatze der titrirten Lösung zu weit zu gehen. Wenn das trotz aller angewandten Sorgfalt geschehen ist, so ist eine solche überstürzte Analyse doch nicht zu verwerfen; man braucht nur von einer titrirten Lösung von Silbernitrat so viel in abgemessener Menge zuzusetzen, dass Silber wieder im Ueberschusse vorhanden ist, und diesen durch erneuten Zusatz von Natriumchlorid auszuscheiden.

Dieses Verfahren ist in Gegenwart von Quecksilber nicht anwendbar[1]).

Herstellung der titrirten Lösung von Natriumchlorid. Natriumchlorid (NaCl, M.-G. = 58,37; N.-G. = 58,37 gr) ist leicht in vollkommen reinem Zustande zu erhalten und man kann daher die titrirte Lösung nach der directen Methode bereiten. Die so hergestellte Lösung kann man controliren und entweder auf eine bestimmte Menge von reinem Silbernitrat oder auf die salpetersaure Lösung einer bekannten Menge von chemisch reinem Silber genau einstellen[2]).

Gewöhnlich wendet man eine zehntelnormale Lösung oder eine Flüssigkeit mit $T_{Ag} = 0{,}010$ gr an.

Das Natriumchlorid kann man bei diesem Verfahren durch Kaliumbromid, durch Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure ersetzen.

Bereitung der titrirten Lösung von Silbernitrat. Auch diese Lösung wird, entsprechend der vorigen, gewöhnlich zehntelnormal hergestellt, oder mit $T_{Ag} = 0{,}010$ gr. Sie lässt sich sehr genau mittels krystallisirten, reinen, gepulverten und getrockneten Silbernitrats ($AgNO_3$, M.-G. = 169,55, N.-G. = 169,55 gr) nach der directen Methode bereiten.

Die titrirte Silberlösung ist, wenn sie gegen Licht (in einer schwarzen oder braunen Flasche) und gegen Staub geschützt aufbewahrt wird, von unbegrenzter Haltbarkeit. Eine Lösung von ganz reinem Silbernitrat in von Chlor, Staub und organischen Substanzen gänzlich freiem Wasser hält sich sogar im vollen Sonnenlicht, ebenso wie die Lösung von Natriumchlorid. Es belohnt sich daher die kleine Mühe, beide Lösungen so gegen einander einzustellen, dass ihre Titer genau gleichmässig sind.

1015. Variante. Um dem oben bezeichneten Uebelstande einer Ueberstürzung der Bestimmung vorzubeugen, hat Mohr die Anwendung

[1]) Gay-Lussac: *Ann. de ch. et de phys.* [2] **58** (1835), 318; [3] **17** (1846), 232. Levol: daselbst [3] **16** (1846), 503.

[2]) Ueber die Darstellung von reinem Silber verweisen wir auf die classische Arbeit von J. S. Stas: *Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, über die Atomgewichte und ihre gegenseitigen Verhältnisse*, übersetzt von Dr. L. Aronstein, Leipzig 1867, S. 32, 40 u. 113. — Vergl. auch *Z. anal. Ch.* **6** (1867), 425.

von Kaliumchromat als Indicator vorgeschlagen. In durchaus neutraler oder höchstens ganz schwach durch Natriumbicarbonat alkalisirter Lösung ruft Kaliumchromat mit löslichen Silbersalzen einen rothen Niederschlag von Silberchromat hervor, dessen Eigenschaften wir oben (§ 521, Nr. 8) besprochen haben.

Mit Benutzung dieser Abänderung verfährt man in folgender Weise. Man neutralisirt, wenn nöthig, die Silberlösung durch Natriumcarbonat bis zur ganz schwach sauren Reaction und hebt diese durch aufgeschlämmtes Calciumcarbonat oder Zinkcarbonat auf, von welchen man so viel zusetzt, dass eine schwache Trübung bestehen bleibt. In diese Mischung giesst man eine verdünnte Lösung von Kaliumchromat bis zu deutlicher Rosafärbung und lässt nun die titrirte Natriumchloridlösung einlaufen, bis der Niederschlag, welcher anfangs von Silberchromat röthlich gefärbt erscheint, diese Färbung in Folge der Umwandlung des Silberchromates in Chlorid vollständig verloren hat.

Besser lässt sich die Endreaction beobachten, wenn man Zurücktitrirung anwendet: man giebt zunächst einen kleinen Ueberschuss von Natriumchlorid, neutralisirt, fügt einige Tropfen Chromatlösung hinzu und titrirt den Chloridüberschuss durch Silbernitrat zurück, bis der Niederschlag von einer kleinen Menge Silberchromat röthlich gefärbt wird.

1016. II. **Durch Alkalisulfocyanide**[1]: KCyS (M.-G. = 96,99; N.-G. = 96,99 gr); AmCyS (M.-G. = 75,97; N.-G. = 75,97 gr). Zu der sauren Lösung, welche das Silber als Nitrat oder als Sulfat enthalten muss, setzt man Ferrisulfat oder besser, weil das Salz leichter rein zu erhalten ist, Ammonium-Ferri-Sulfat (Eisenalaun) hinzu und lässt alsdann eine titrirte Lösung von Kalium- oder Ammonium-Sulfocyanid zufliessen, bis die Mischung einen bleibenden röthlichbraunen Ton annimmt, welcher durch eine Spur von Ferri-Sulfocyanid veranlasst wird.

Um die Reaction scharf hervortreten zu lassen, muss man eine ziemlich reichliche Menge des Ferrisalzes anwenden, z. B. 3 bis 4 cc einer kalt gesättigten Lösung von Eisenalaun auf 100 cc Flüssigkeit. Ferner ist es erforderlich, dass das angewandte Sulfocyanid frei von Chlorid ist, weil sonst das neben dem Silbersulfocyanid entstehende Silberchlorid mehr oder weniger stark auf das am Ende der Reaction gebildete Ferrisulfocyanid reagirt und daher Unklarheit über die Endreaction lässt; diese Chlorid-Reaction tritt jedoch nicht sofort ein, und bei einiger Uebung lässt sich auch bei einem Chloridgehalte die Endreaction daran

[1]) Dieses Verfahren ist unter dem Namen „Volhard'sches Verfahren" bekannt, jedoch mit Unrecht. Die erste Idee, Sulfocyanide in Gegenwart von Ferrisalzen zu benutzen, stammt von P. Charpentier, Probirer an der Pariser Münze. P. Charpentier: *Bull. de la Soc. des Ing. civ. de France*, **1870**, S. 325; *R. univ. d. M.* **33** (1873), 302.

Volhard: *Sitz.-Ber. d. k. bayer. Akad. der Wiss.*, 1874; *J. prakt. Ch.* [2] **9** (1874), 217; *Ann.* **190** (1877), 1. Brügelmann: *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 7. De Koninck: *Ch.-Z.* **15** (1891), 1558.

erkennen, dass der röthliche Farbenton nicht so zu sagen augenblicklich verschwindet.

Das Ammoniumsulfocyanid lässt sich anscheinend leichter chloridfrei erhalten, als das Kaliumsalz; das wäre ein Grund, ersterem den Vorzug zu geben.

Bereitung der Lösung. Die Alkalisulfocyanide sind nicht in einer für die directe Abwägung geeigneten Form zu erhalten. Man löst deshalb für die Bereitung einer annähernd zehntelnormalen Titerflüssigkeit etwa 8 gr des Ammoniumsalzes oder 10 gr des Kaliumsalzes auf 1 Liter der zu erhaltenden Flüssigkeit und bestimmt dann den Titer dieser Flüssigkeit mit einer bekannten Menge von reinem Silber oder von Silbernitrat.

Der so gefundene Titer wird etwas höher sein als zehntelnormal; man kann ihn dann durch geeignete Verdünnung auf zehntelnormal bringen.

In Gegenwart von Quecksilber ist das Verfahren nicht anwendbar, und natürlich ebenfalls nicht in Gegenwart gefärbter Salze.

1017. III. **Durch Jodstärke**[1]). Jod reagirt mit Silbernitrat in der Art, dass sich Jodid und Hypojodit oder Jodat bilden:

$$2AgNO_3 + 2J + H_2O = AgJ + AgJO + 2HNO_3,$$
$$6AgNO_3 + 6J + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6HNO_3.$$

In allen Fällen ist, wie die Formeln zeigen, das Verhältniss zwischen Jod und Silber das gleiche.

In Folge dieser Reactionen wird die Jodstärke durch gelöste Silbersalze entfärbt.

Um diese Reaction zu benutzen, lässt man eine titrirte Lösung von Jodstärke in die neutrale Silberlösung fliessen, bis das Gemisch dauernd ganz leicht blau gefärbt ist, nachdem man der Silberlösung Calciumcarbonat zugesetzt hat, um die sich bildende Salpetersäure zu neutralisiren.

Bereitung der Lösung. Man verreibt 2 gr Jod mit 15 gr Stärke, welche mit 6 bis 8 Tropfen Wasser befeuchtet sind, und erwärmt das Gemisch in einem verstopften Kölbchen eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Behandelt man das Product mit Wasser, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit, deren Titer nun zu bestimmen ist.

Zu dem Zwecke benutzt man eine titrirte Lösung von Silbernitrat mit $T_{Ag} = 0{,}001$ gr.

In Rücksicht auf die übermässig grosse Verdünnung der Titerflüssigkeit ist das Verfahren nur bei Bestimmungen sehr kleiner Silbermengen anwendbar; die meisten Metalle, welche gewöhnlich neben dem Silber vorhanden sind, machen seine Anwendung unmöglich.

1018. IV. **Durch Kaliumjodid**[2]). Dieses Verfahren ist bis zu einem gewissen Grade eine Modification des vorigen; es beruht darauf, dass das Jod des Kaliumjodides durch salpetrige Säure dauernd nur in Abwesenheit von Silbersalzen frei gemacht wird.

[1]) Pisani: *Ann. d. mines* [5] **10** (1856), 83; *C. r.* **43** (1856), 1118.
[2]) H. Vogel: *Pogg. Ann.* **124** (1865), 347.

Man setzt zu der sauren Silberlösung eine kleine Menge von Kalium oder Natrium-Nitrit, welches ganz frei von Chlorid sein muss, und klare Stärkelösung; dann lässt man eine titrirte Lösung von Kaliumjodid zufliessen, bis zur dauernden Bildung von Jodstärke, welche in Folge des gelblichen Tones des Silberjodides der Mischung ein grünliches Aussehen giebt.

Bereitung der Lösung. Man kann allenfalls nach der directen Methode verfahren. Da es aber nicht ganz leicht ist, vollkommen reines Kaliumjodid zu erhalten, bestimmt man den Titer besser durch Silber oder durch Silbernitrat.

Bemerkung. Ein gutes Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Silbers in ammoniakalischer Lösung würde manche Vortheile bieten.

G. Denigès[1]) hat ein Verfahren vorgeschlagen, welches darin besteht, dass er zu der ammoniakalischen Silberlösung einen Ueberschuss von Kaliumcyanid setzt und mit Silbernitrat, unter Anwendung von etwas Kaliumjodid als Indicator, zurücktitrirt: die Endreaction wird durch eine schwache Trübung von Silberjodid, welches in Ammoniak unlöslich, in Kaliumcyanid aber löslich ist, angezeigt.

Vielleicht liesse sich auch eine titrirte Lösung von Kaliumjodid anwenden, wenn es gelingt, für den geringsten Ueberschuss desselben einen guten Indicator zu finden.

1019. Bestimmung des Silbergehaltes in Legirungen. Wir haben bereits (§ 1002 f.) ausführlich beschrieben, wie das Silber in Legirungen mit Blei durch Cupellation bestimmt wird. Die diesem Verfahren anhaftenden Fehlerquellen machen sich noch empfindlicher bemerkbar, wenn die Legirung, ausser den angegebenen, noch andere Metalle, wie namentlich Kupfer, enthält, oder wenn eine Legirung von Silber und Kupfer unter Zusatz von Blei cupellirt wird. Es sind aber gerade die Legirungen von Silber und Kupfer, welche eine sehr scharfe Bestimmung des Silbers verlangen, weil sie zur Herstellung von Münzen und von besonders werthvollen Handelsgegenständen Verwendung finden. Auf sie beziehen sich die folgenden Abschnitte.

Wir haben im Vorhergehenden zwei vortreffliche Verfahren der Bestimmung des Silbers auf titrimetrischem Wege kennen gelernt: das Natriumchlorid-Verfahren von Gay-Lussac und das von Charpentier und Volhard ausgearbeitete Sulfocyanid-Verfahren. Letzteres hat indessen in die Laboratorien der Münzwerkstätten, der Scheideanstalten u. s. w., kurz als officielles Verfahren kaum Eingang gefunden. Der Grund liegt wohl ausschliesslich darin, dass bereits seit vielen Jahrzehnten das Gay-Lussac'sche unter Berücksichtigung aller denkbaren Fehlerquellen ausgearbeitet ist. Wir werden uns daher ausschliesslich mit diesem Verfahren und seinen wichtigsten Modificationen zu beschäftigen haben.

---

[1]) *C. r.* **117** (1893), 1078.

Zum Verständnisse der Bestimmung des Silbers durch eine titrirte Lösung von Natriumchlorid genügt es nicht zu wissen, dass durch die Einwirkung von Natriumchlorid auf ein gelöstes Silbersalz unlösliches Silberchlorid entsteht:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Diese Reaction verläuft nämlich nicht vollkommen glatt. Mulder hat vielmehr bewiesen, dass durch Vermittelung des entstandenen Natriumnitrates geringe, und zwar einander äquivalente Mengen Silbernitrat und Natriumchlorid neben einander in Lösung bestehen können, wenn gewisse, genau äquivalente Mengen dieser beiden Verbindungen schon auf einander eingewirkt haben. Dieser von Mulder als „neutraler Punkt" bezeichnete Gleichgewichtszustand[1]) wird jedoch aufgehoben, sobald man jetzt entweder Silbernitrat oder Natriumchlorid zusetzt: durch das eine wie das andere Salz entsteht ein weiterer Niederschlag von Silberchlorid. Hatte man die Flüssigkeit genau halbirt, so sind die Niederschlagsmengen genau gleich, welche man durch vorsichtigen Zusatz einerseits von Silbernitrat, andererseits von Natriumchlorid bis zu dem Punkte, bei welchem ein neuer Niederschlag nicht mehr auftritt, erhält. Dieses Verhältniss wird auch durch die Menge des entstandenen Natriumnitrates nicht geändert, d. h. es bleibt stets dasselbe, mögen nun grössere oder geringere Mengen Silbernitrat mit äquivalenten Mengen Natriumchlorid in Reaction getreten sein; wohl aber werden die absoluten Mengen der im Gleichgewicht gelöst bleibenden Salze durch Vermehrung des Natriumnitrates verändert. So befinden sich bei Erreichung des neutralen Punktes und bei einer Temperatur von 15—17° 1 mgr Silber und 0,54 mgr Natriumchlorid in Lösung, wenn 1 gr Silber angewandt war; dagegen 3 mgr Silber und 1,62 mgr Natriumchlorid, wenn der Versuch mit 3 gr Silber ausgeführt war.

In entsprechendem Sinne macht sich der Einfluss der Temperatur bemerkbar: bei höherer Temperatur sind die absoluten Mengen der beiden in der Lösung neben einander bestehenden Salze grösser als bei niedrigerer; ihre relativen Mengen sind aber stets die gleichen, d. h. einander äquivalent.

Besässen wir ein einfaches Mittel, den neutralen Punkt genau zu erkennen, so würde dasselbe diese Endreaction bei der Titrirung von Silbernitrat durch Natriumchlorid genau angeben. Weil aber ein solches Mittel fehlt, so zieht man vor, mit dem Zusatze von Natriumchlorid zu der Silberlösung so weit zu gehen, dass auf erneuten Zusatz von Natriumchlorid ein Niederschlag nicht mehr entsteht, also so weit zu gehen, dass Natriumchlorid in einem geringen Ueberschuss vorhanden ist. Da jedoch, wie wir soeben gezeigt haben, die Menge dieses Ueber-

[1]) Diese Gleichgewichtserscheinung steht keineswegs vereinzelt da; sie tritt vielmehr bei vielen Reactionen, durch welche eine schwer lösliche Verbindung entsteht, auf (siehe § 42).

schusses von der vorhandenen Menge Natriumnitrat und von der Temperatur abhängig ist, erreicht man eine der Empfindlichkeit der Reaction entsprechende Genauigkeit der Silberbestimmung, d. h. genaue Abmessung derjenigen Menge Natriumchlorid, welche auf Silbernitrat nicht mehr einwirkt, nur dann, wenn man die Titerstellung und Bestimmung unter fast genau gleichen Umständen vornimmt, also stets die gleichen Silbermengen bei der gleichen Temperatur titrirt, d. h. die Titration durch Vergleich anwendet.

Wie Mulder gezeigt hat, wird der neutrale Punkt durch andere Nitrate, welche ausser Natriumnitrat unter den vorliegenden Umständen vorhanden sein können, also durch Nitrate der sog. Schwermetalle und namentlich des Kupfers, merklich nicht beeinflusst. Man würde also von der zu untersuchenden Legirung so viel einwägen können, dass die in der Legirung enthaltene Menge Silber derjenigen, welche bei der Titerstellung angewandt war, gleich ist. Gewöhnlich verfährt man jedoch, um alle Umstände möglichst gleichartig zu gestalten, so, dass man zusammen mit der Legirung genau so viel reines Silber auflöst, dass bei den beiden Versuchen gleiche Silbermengen vorliegen und dass man vor dem Schlussresultate die Menge des zugesetzten Silbers in Abzug bringt.

In allen Fällen ist es erforderlich, dass man den Silbergehalt der zu untersuchenden Legirung annähernd kennt. Mit genügender Genauigkeit, erforderlichen Falles unter Benutzung einer Correctionstabelle, erfährt man ihn durch eine Cupellation (vergl. § 1002).

Ein weiterer Umstand, welcher bei der in Rede stehenden Untersuchung zu berücksichtigen ist, ist die Lichtempfindlichkeit des entstehenden Silberchlorides. Durch den Einfluss des Sonnenlichtes wird dasselbe bekanntlich geschwärzt, in Folge der Bildung einer niedrigeren Chlorverbindung. Dieses sich abspaltende Chlor wird, unter den herrschenden Umständen, schnell in Chlorwasserstoff übergeführt, durch welchen eine entsprechende Menge Silber gefällt wird. Durch diesen Fehler würde man also bis zur Endreaction weniger Natriumchlorid verbrauchen, als der zu bestimmenden Silbermenge entspricht. Den schädlichen Einfluss des Sonnenlichtes schliesst man gewöhnlich dadurch aus, dass man das Gefäss mit der zu titrirenden Silberlösung in eine innen schwarz lackirte Metallhülse stellt und es aus dieser bei den jeweiligen Zusätzen von Natriumchlorid nur kurze Zeit so weit heraushebt, als zur Beobachtung der obersten Flüssigkeitsschicht erforderlich ist. Stas wendet ausserdem die Vorsicht an, dass er die Titrirung nur in einem Raume vornimmt, welcher durch gelbe Fenstergläser sein Licht erhält.

Die zur Titrirung des Silbers in den Probirlaboratorien benutzten Titerflüssigkeiten sind:

eine normale Lösung von Natriumchlorid, mit $T_{Ag} = 0{,}010$ gr,
eine Zehntellösung von Natriumchlorid, mit $T_{Ag} = 0{,}001$ gr,
eine Zehntellösung von Silber in Salpetersäure, von welcher 1 cc 1 mgr Silber enthält.

Aus den angegebenen Titerwerthen ist ersichtlich, dass hier unter „Normallösungen" nicht solche Lösungen zu verstehen sind, welche man allgemein als normal bezeichnet.

Die Bereitung der Normallösung von Natriumchlorid geschieht am sichersten nach der directen Methode unter Benutzung von krystallisirtem, durchsichtigem Steinsalze *(sal gemmae)*; man löst von demselben 5,4217 gr für jedes Liter der zu bereitenden Normallösung.

Die Zehntellösung von Natriumchlorid erhält man durch Verdünnen der vorigen Lösung auf das genau zehnfache Volumen.

Die Zehntel-Silberlösung bereitet man ebenfalls direct durch Auflösen von 1 gr Silber in Salpetersäure und Auffüllen auf 1 Liter. Man vergewissert sich, ob ganz gleiche Volumina beider Lösungen sich gegenseitig genau fällen, dadurch, dass je eine Probe der über dem Silberchlorid stehenden filtrirten Flüssigkeit weder von Natriumchlorid noch von Silbernitrat getrübt wird, oder dass beide Proben gleiche Trübung geben (vergl. S. 103). Man hat übrigens diese Silberlösung nur für den selten eintretenden Fall, dass ein Versuch überstürzt worden war, nöthig.

Apparate. Bei Ausführung der Versuche verfährt man in der Art, dass zunächst durch die Normallösung von Natriumchlorid fast die ganze Menge des vorhandenen Silbers bis auf wenige Milligramme gefällt wird. Der kleine verbliebene Rest wird sodann durch die Zehntellösung gefällt. Es kommt also ganz besonders darauf an, die Normallösung mit grösster Schärfe abzumessen. Man bedient sich zu dem Zwecke einer Pipette, welche durch festes Einklemmen bei allen Versuchen in gleicher Lage erhalten wird. Die Füllung derselben geschieht von unten in der Weise, dass man ihre Ausflussspitze durch einen mit einem Quetschhahne versehenen Gummischlauch mit der die Lösung enthaltenden Vorrathsflasche verbindet. Vortheilhaft verwendet man eine solche Pipette, welche, bis oben hin gefüllt, genau das bei jedem Versuche anzuwendende gleiche Volumen der Lösung aufnimmt (wie wir schon hier bemerken wollen, genau 100 cc), und an welche dicht an der oberen Oeffnung eine trichterförmige Rinne angeschmolzen ist, in welcher sich etwa überfliessende Lösung sammelt (Stas'sche Pipette).

Die Zehntellösung kann man aus einer Burette zufliessen lassen. Gewöhnlich verwendet man aber Pipetten von 1, 0,5 und 0,25 cc Inhalt. Mulder lässt die Zehntellösung in Tropfen aus einem besonders von ihm construirten Apparate einfliessen und notirt die Zahl derselben. Stas wendet Pipetten von 10 cc Inhalt an, welche genau 25 Tropfen auf 1 cc geben.

Zum Auflösen des Silbers sowohl wie der zu untersuchenden Legirungen bedient man sich Flaschen von ca. 250 cc Inhalt, welche durch gut eingeschliffene, nach innen zu spitz zulaufende Stopfen verschliessbar sind.

Ausführung des Verfahrens selbst. Man wägt von der zu untersuchenden Legirung 1 gr und, nachdem man annähernd ihren Gehalt an Silber bestimmt, so viel reines Silber ab, dass man im Ganzen etwas

mehr als 1 gr, z. B. 1,002 gr, Silber erhält. Hatte die Vorprobe ergeben, dass 1 gr der Legirung z. B. 0,540 gr Silber enthält, so wägt man dazu 0,462 gr reines Silber. Das Ganze löst man in 5 bis 10 cc Salpetersäure von 1,25 sp. Gew., vertreibt durch gelindes Erwärmen im Wasserbade, auch wohl unter Zuführung eines schwachen Luftstromes mittels eines kleinen Handgebläses, die nitrosen Dämpfe, setzt die Flasche in die lichtschützende Hülse und lässt 100 cc Normal-Natriumchloridlösung aus der oben angegebenen Pipette zufliessen. Nachdem man die Flasche durch eine schwarze Kappe vollkommen gegen das Sonnenlicht geschützt, bewirkt man durch heftiges Schütteln ein Zusammenballen des Niederschlages und Klärung der Flüssigkeit. In Laboratorien, in welchen viele Silberbestimmungen neben einander auszuführen sind, bedient man sich besonderer Schüttelapparate, in welche eine grössere Anzahl Schüttelflaschen gesetzt werden können. Es gilt jedoch als Regel, mit dem Klarschütteln nicht unnöthig lange zu warten, weil durch längeren Verzug der Niederschlag die Eigenschaft, leicht zusammenzuballen, einbüsst.

Nunmehr hebt man die Flasche aus der Hülse so weit heraus, dass man ihre Oberfläche beobachten kann, setzt einen Cubikcentimeter Zehntel-Natriumchloridlösung hinzu, schüttelt klar, und fährt so fort, bis kein Niederschlag mehr entsteht. An dem Aussehen der durch diese Zusätze entstehenden Trübungen vermag ein geübter Probirer zu erkennen, ob er sich der Endreaction nähert; dementsprechend mindert er die späteren Zusätze, je nach dem Grade der verlangten Genauigkeit, auf $^1/_2$ oder $^1/_4$ cc, entsprechend $^1/_2$ oder $^1/_4$ mgr Silber.

In genau gleicher Weise wird der Titer bestimmt, nachdem man die annähernd gleiche Menge Silber, welche bei der Hauptprobe vorhanden ist, bei unserem obigen Beispiele 1,002 gr, eingewogen hat.

Die Titration ist beendet, wenn durch den letzten Zusatz der Zehntellösung ein Niederschlag nicht mehr entstanden ist. Zwar ist in diesem Falle ein kleiner Ueberschuss von Natriumchlorid angewandt worden, und ein solcher konnte auch schon nach dem vorletzten Zusatze vorhanden sein. Man kann daher den letzten Zusatz ganz und von dem vorletzten Zusatze die Hälfte von der verbrauchten Zehntellösung in Abzug bringen. Das angegebene Verfahren der Titration durch Vergleich macht aber eine solche Correction unnöthig, da bei Bestimmung und Titerstellung in genau gleicher Weise und mit gleichen oder fast gleichen Silbermengen gearbeitet wurde.

Die mit vorhandenen Daten auszuführende Berechnung bedarf kaum einer Erläuterung. Man hat nur von der bei der Titration gefundenen, aus dem verbrauchten Volumen Natriumchloridlösung direct abzulesenden Silbermenge die zusammen mit der Legirung eingewogene Silbermenge abzuziehen.

Von anderen Metallen, welche ausser Kupfer und Silber in einer zu untersuchenden Legirung vorhanden sein können, ist nur Quecksilber auszuschliessen; bei Gegenwart von Antimon und Wismuth giebt man nach dem Auflösen 1 gr Weinsäure hinzu und titrirt alsdann.

1020. Modification des Gay-Lussac'schen Verfahrens von J. S. Stas[1]. Nach Beobachtungen von J. S. Stas ist Silberbromid in kaltem Wasser, auch wenn es stark mit Salpetersäure angesäuert ist, vollständig unlöslich; es können daher Bromwasserstoff und Silbernitrat, selbst in den kleinsten Mengen, nicht neben einander bestehen. Es giebt also in diesem Falle keinen neutralen Punkt, d. h. wenn man vollkommen chlorfreie Bromwasserstoffsäure in eine Lösung von Silbernitrat giesst, welche eine äquivalente Menge Silber enthält, so ist die Reaction vollständig glatt: in der Lösung ist weder Silber noch Brom enthalten; ebenso wenn man umgekehrt verfährt. Auf Veranlassung von Stas wurde aus diesen Gründen in dem Laboratorium der Münze zu Brüssel das Natriumchlorid durch Bromwasserstoffsäure ersetzt.

Es kann nach dem Gesagten keinem Zweifel unterliegen, dass die Titration des Silbers durch Bromwasserstoffsäure theoretisch richtiger ist, als diejenige durch Natriumchlorid. Trotzdem hat sie sich, wie es scheint, in anderen Ländern nicht einzubürgern und die alte Titration durch Natriumchlorid nicht zu verdrängen vermocht, wohl aus rein praktischen Gründen, welche einerseits darin bestehen, dass die Fehlerquellen des alten Gay-Lussac'schen Verfahrens namentlich durch Mulder's Arbeiten genau erkannt sind und dass man auch die Mittel zu einer sehr zuverlässigen Correction derselben gefunden, andererseits darin, dass die Bereitung vollkommen reiner normaler Lösungen von Bromwasserstoff mit viel grösseren Umständen verknüpft ist, als diejenige der normalen Lösungen von Natriumchlorid. Wir glauben daher, uns an dieser Stelle auf den Hinweis auf die Stas'sche Modification beschränken zu dürfen.

Aufsuchung der Metalle der Cadmiumgruppe in Gemischen.

1021. Die in Betracht kommenden Metalle sind: Quecksilber (Mercurisalze), Blei, Wismuth, Kupfer (Cuprisalze) und Cadmium.

Von diesen fünf Metallen giebt nur das Kupfer gefärbte Salze, und diese sind im Allgemeinen blau oder grün. Ist die Lösung vollkommen farblos, so kann sie daher merkliche Mengen von Kupfer nicht enthalten; eine deutliche blaue oder grüne Färbung dagegen deutet mit Sicherheit auf die Anwesenheit dieses Metalles.

Zur näheren Prüfung unterwirft man die Lösung der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, oder, nach dem Vorschlage von R. Schiff und N. Tarugi, von Thioessigsäure, bez. Ammoniumthioacetat (§ 883, Nr. 4).

Zur Fällung, besonders zur vollständigen Fällung der Sulfide ist es erforderlich, dass die in der Lösung enthaltene Säuremenge[2]) gewisse Grenzen

[1]) *Ann. de ch. et de phys.* [4] **25** (1872), 22, und [5] **3** (1874), 145 u. 289; *C. r.* **67** (1868), 1107, und **73** (1871), 998.

[2]) Relativ, nicht absolut.

nicht überschreitet; diese Grenzen sind von der Temperatur der Flüssigkeit, der Art der Säure und dem zu fällenden Metalle abhängig[1]).

Man darf nicht vergessen, dass durch die Reaction des Schwefelwasserstoffes auf die Salze Säure frei wird, z. B.:

$$CdCl_2 + H_2S = CdS + 2HCl.$$

Damit die so entstehenden Säuren über ein zulässiges relatives Maass nicht hinausgehen, muss die Lösung entsprechend verdünnt sein. Diese Verdünnung befördert ausserdem die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes, indem durch sie die Menge des von der Flüssigkeit aufzunehmenden Gases vermehrt wird.

Ferner machen wir noch ganz besonders darauf aufmerksam, dass Salpetersäure, wenn sie nicht sehr verdünnt ist, besonders in der Wärme, auf den Schwefelwasserstoff zersetzend einwirkt und die Bildung eines sehr unbequemen Niederschlages von Schwefel veranlasst.

Fig. 183.

Kurz, es gilt als allgemeine Regel, dass man nur eine kalte[2]), verdünnte[3]) und schwach saure Lösung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes unterwirft und dass die Lösung die Metalle als Chloride oder auch als Sulfate enthält.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so lässt man einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff in die Lösung bis zu ihrer Sättigung damit eintreten. Es ist sehr zu empfehlen, diese Operation aufmerksam zu verfolgen und zu beobachten, ob und wie sich das Aussehen des Niederschlages nach und nach, durch successives Ausfallen der Metalle, verändert; man kann in dieser Weise bereits Andeutungen über die Natur der vorhandenen Metalle erhalten.

Um eine Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, verfährt man am besten in der Art, dass man sie in ein ziemlich enges Gefäss bringt, so dass sie eine Säule von beträchtlicher Höhe bildet, und dass man das Schwefelwasserstoffgas möglichst unmittelbar über dem Boden aus einem sehr lang und dünn ausgezogenen Rohre (Fig. 183) eintreten lässt. Dadurch theilt sich der Gasstrom in zahlreiche kleine Blasen und bietet eine grosse Oberfläche:

[1]) Das relative Maass für die Leichtigkeit, mit welcher die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle in Gegenwart dieses Reagens durch Chlorwasserstoff in Lösung gehalten werden, findet seinen Ausdruck durch die Reihe: Pb, Cd, Sb, Sn, Hg, Bi, Cu, Ag, As, Au und Pt. Die Fällung der letzten drei Metalle wird durch die Acidität der Lösung überhaupt nicht gehindert (Martin: *J. prakt. Ch.* **67** (1853), 371; siehe auch Schürmann: *Ann.* **249** (1889), 326).

[2]) Das Kupfer fällt jedoch aus salzsaurer Lösung besser in der Wärme aus (siehe § 896, Nr. 3). Wenn Kupfer als Chlorid vorhanden ist, thut man gut, die Kupferlösung bei Beginn des Einleitens warm zu halten und dasselbe fortzusetzen, bis die Lösung erkaltet ist.

[3]) Durch Zusatz von Wasser können basische Salze, z. B. Wismuthsalze, ausfallen; das ändert aber nichts an den weiteren Vornahmen, weil diese Salze durch Schwefelwasserstoff ebenso wie die in Lösung befindlichen Salze in Sulfid übergeführt werden.

ebenso bleiben Gas und Flüssigkeit längere Zeit mit einander in Berührung. Alle diese Umstände befördern die Absorption des Gases ausserordentlich.

Dass eine Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, erkennt man an dem deutlichen Geruche[1]) nach diesem Reagens, nachdem man das Gefäss von dem Entwickelungsapparate abgenommen und das über der Flüssigkeit angesammelte Gas durch Blasen entfernt hat.

Nach vollständiger Sättigung lässt man den Niederschlag sich absetzen und giesst etwas von der Flüssigkeit, wenn sie noch trübe ist, durch ein kleines Filter in einen Reagircylinder; setzt man nun das gleiche Volumen Wasser hinzu und beobachtet man kein Entstehen einer neuen Trübung, auch nicht nachdem man noch einige Blasen Schwefelwasserstoff hat hinzutreten lassen, so kann man sicher sein, dass die Fällung der Sulfide vollständig und namentlich nicht durch zu grosse Acidität der Flüssigkeit beeinträchtigt ist.

Entsteht dagegen eine Trübung, so verdünnt man die ursprüngliche Flüssigkeit und sättigt sie von Neuem mit Schwefelwasserstoff.

Alle Sulfide der Metalle der Cadmiumgruppe sind schwarz, oder fast schwarz, ausgenommen das Cadmiumsulfid, welches gelb ist[2]); ist daher der Niederschlag rein gelb, so enthält er ausschliesslich Cadmium und man braucht in diesem Falle die Untersuchung nicht fortzusetzen.

Ist die Farbe des Niederschlages dunkel, so fährt man in folgender Weise fort. Man lässt ihn in dem Gefässe, in welchem man die Fällung bewirkt hat, absitzen, decantirt die klare Flüssigkeit durch ein Filter, bringt dann den Niederschlag selbst auf das Filter und wäscht ihn vollständig mit Wasser, welches eine Spur Schwefelwasserstoff enthält, aus. Dann nimmt man den Niederschlag vom Filter ab und digerirt ihn, erst kalt, dann unter schwachem Erwärmen, mit Salpetersäure (1,2 sp. G.). Man muss möglichst vermeiden, diese Säure in zu grosser Menge und zu concentrirt anzuwenden, weil sie das Bleisulfid in Sulfat verwandeln könnte, welches, wenigstens theilweise, mit dem nicht zersetzten Theil der Sulfide auf dem Filter zurückbleiben würde.

Durch die Einwirkung der Salpetersäure werden die Sulfide des Bleis, des Kupfers, des Wismuths und des Cadmiums unter Bildung von Nitraten aufgelöst; das Quecksilbersulfid bleibt ungelöst in Form von schwarzen Flocken zurück.

Ein etwaiger gelber Rückstand kann nur von Schwefel herrühren, welcher sich durch die Oxydation von Schwefelwasserstoff durch die Salpetersäure ausscheidet. Dieser Schwefel kann Theilchen schwarzer Sulfide einschliessen, diese dem lösenden Einflusse der Säure entziehen und so einen Rückstand bilden, welcher mit Mercurisulfid mehr oder weniger

[1]) Man muss so viel wie möglich vermeiden, Schwefelwasserstoff einzuathmen; er wirkt, wenn er nicht mit sehr viel Luft vermischt ist, stark giftig.

[2]) Die ersten Blasen des Reagens können einen weissen oder gelblichen Niederschlag von sulfobasischem Mercurisalz hervorrufen (siehe § 979, Nr. 3).

Aehnlichkeit hat. Ist daher der Rückstand schwärzlich oder selbst rein gelb, so muss man ihn doch noch auf Quecksilber prüfen. Zu dem Zwecke filtrirt man ihn, nach Verdünnung der Flüssigkeit, ab und behandelt ihn nun mit möglichst wenig Brom oder Königswasser; die erhaltene Lösung erwärmt man auf dem Wasserbade, um einen Ueberschuss des Reagens zu verjagen, und versetzt sie mit einem Tropfen Stannochlorid. Ist Quecksilber vorhanden, so erhält man einen weissen Niederschlag von Mercurochlorid, welcher unter der Einwirkung eines Ueberschusses des Reagens in reducirtes (graues) Quecksilber übergeht (§ 979, Nr. 12).

Zu der Lösung der Nitrate setzt man verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschusse und dampft bis zur Entfernung der Salpetersäure ab; der mit Wasser aufgenommene Rückstand hinterlässt das Blei als Sulfat. Nachdem sich dasselbe abgesetzt hat, filtrirt man es ab, wäscht es aus und identificirt es durch Behandeln mit ammoniakalischem Ammoniumtartrat, von welchem es vollständig gelöst werden muss (§ 948, Nr. 14). Wenn die zu untersuchende Substanz Blei in nur sehr geringen Mengen enthält, so macht dessen Auffindung grosse Schwierigkeit und erfordert eine sehr sorgsame Ausführung der Operationen.

Zu dem Filtrate giebt man einen Ueberschuss von Ammoniak, welches weisses, flockiges Bismuthihydroxyd fällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und geprüft, indem man ihn unmittelbar auf dem Filter mit einer alkalischen Stannolösung behandelt, welche ihn in intensiv schwarzes metallisches Wismuth überführt (siehe § 928, Nr. 13).

Sollte durch Ammoniak ein Niederschlag entstanden sein, welcher sich durch die Stannolösung nicht sofort schwärzt, so kann derselbe von Blei herrühren, welches sich der Fällung durch Schwefelsäure entzogen hat.

Nur wenn man vorher schlecht gearbeitet hatte, kann der Niederschlag auch ein Mercuri-Amidosalz enthalten, welches ebenso wie event. vorhandenes Blei durch die Behandlung mit dem Stannoreagens grau wird.

Das ammoniakalische Filtrat von dem Bismuthihydroxyde ist blau, wenn Kupfer vorhanden ist; diese Färbung entsteht durch Auflösen des Cuprihydroxydes in Ammoniak; sie genügt zur sicheren Erkennung des Kupfers. Ist Kupfer anwesend, so setzt man zu der Flüssigkeit reines Kaliumcyanid, bis sie farblos geworden ist, und leitet Schwefelwasserstoff ein; unter diesen Umständen wird das Cadmium als (gelbes) Sulfid gefällt, während das Kupfer in Lösung bleibt, da das Kaliumcyanid seine Fällung als Sulfid hindert.

Man kann auch beide Metalle als Sulfide fällen und diese mit Schwefelsäure behandeln[1]) (vergl. § 1044) oder die mit Natriumchlorid und Salzsäure versetzte Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen[2]) (vergl. § 1048).

Ist das ammoniakalische Filtrat vom Bismuthihydroxyd farblos, so

[1]) A. W. Hofmann: *Chem. Soc. Quart. J.* **13** (1860), 78. — Ueber andere Verfahren der Aufsuchung von Kupfer und Cadmium siehe: F. Mawrow und W. Muthmann: *Z. anorg. Ch.* **11** (1896), 268; Rivot: *C. r.* **38** (1854), 868; u. A. m.

[2]) A. S. Cushman: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 368.

behandelt man es ohne Zusatz von Kaliumcyanid mit Schwefelwasserstoff, entweder direct, oder besser nach seiner Neutralisation durch Salzsäure oder Essigsäure.

Bemerkung. Man beobachtet häufig, wenn man zur Aufsuchung des Cadmiums durch Schwefelwasserstoff gelangt ist, dass sich, statt eines gelben, ein bräunlicher oder schwarzer Niederschlag bildet. Gewöhnlich werden diese Färbungen durch die Anwesenheit von etwas Mercurisulfid veranlasst und sind ein Beweis, dass auf das Auswaschen des Niederschlages der Sulfide nicht die nöthige Sorgfalt verwandt war. Der begangene Fehler ist in folgender Weise zu erklären. Sind die Metalle in der der Analyse unterworfenen Lösung als Chloride vorhanden, was in der Regel der Fall ist, so tritt unter dem Einflusse von Schwefelwasserstoff folgende Reaction ein:

$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2\,HCl.$$

Es entsteht also Chlorwasserstoffsäure.

War nun der Sulfidniederschlag nicht vollständig ausgewaschen, so verblieb bei ihm auch Chlorwasserstoff. Die Salpetersäure, welche zum Lösen der Sulfide benutzt wird, bildet dann mit dieser Chlorwasserstoffsäure etwas Königswasser, welches Mercurisulfid zu Mercurichlorid löst.

Im weiteren Verlaufe reagirt das Ammoniak, welches man zur Fällung des Bismuthihydroxydes anwendet, auf das Mercurisalz in der Art, dass sich eine Amidverbindung bildet, welche in Ammoniak nicht vollständig unlöslich ist; da nun dieses Reagens im Ueberschuss zugesetzt werden muss, so ist die Folge, dass etwas Quecksilber in Lösung bleibt, bis man zum Nachweise des Cadmiums durch Schwefelwasserstoff gelangt.

Die Anwesenheit von Quecksilber in dem schliesslich ammoniakalischen Filtrate lässt sich auch durch die Gegenwart von Chlorosulfiden in dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage erklären.

Ist dieser Fall eingetreten, so hat man das Cadmium in dem aus Cadmiumsulfid und Mercurisulfid bestehenden Niederschlage in der Art aufzusuchen, dass man ihn, nachdem er ausgewaschen ist, mit verdünnter und heisser Salpetersäure oder Schwefelsäure (§ 1044) behandelt; diese Säuren lösen das Cadmiumsulfid und lassen das Mercurisulfid unverändert. Die salpetersaure oder schwefelsaure Lösung, welche nicht zu sauer und genügend verdünnt sein muss, giebt alsdann mit Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid.

Bereitung von Schwefelwasserstoff.

1022. Dieses Reagens wird für den üblichen Gebrauch bei der Analyse so gut wie ausschliesslich durch Einwirkung verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf Ferrosulfid[1]) bereitet:

$$Fe_2S_2 + 4\,HCl = Fe_2Cl_4 + 2\,H_2S.$$

[1]) Das Schwefeleisen enthält meist etwas metallisches Eisen, weshalb dem Schwefelwasserstoff etwas Wasserstoff beigemischt sein kann, ausserdem soll sich eine flüchtige Eisenverbindung beimengen (Kunz-Krause). Ganz reinen Schwefelwasserstoff erhält man durch Zersetzung von Baryumsulfid oder den Antimonsulfiden mit Salzsäure.

Die Salzsäure hat vor der Schwefelsäure den Vorzug, dass das durch sie entstehende Ferrochlorid leichter löslich ist als das Sulfat, und dass man daher die erstere in concentrirterem Zustande anwenden kann als die letztere, oder, mit anderen Worten, dass man dieselbe Gasmenge mit einem geringeren Volumen von Säure erzeugen kann.

Verwendung findet der Schwefelwasserstoff meist in Gasform; in Fällen, wo der Schwefelwasserstoff in ganz kleinen Mengen in Reaction treten soll, lässt man ihn vortheilhaft in Form von Schwefelwasserstoffwasser (dieses tropfenweise) einwirken.

Für die Bereitung sind zahlreiche Apparate verschiedener Construction[1]) vorgeschlagen. Ein wirklich brauchbarer Apparat muss folgende Bedingungen erfüllen:

1. Er muss ohne Verluste einen constanten Gasstrom liefern, welchen man nach Bedürfniss genau reguliren kann.

2. Er muss das Gas unter verhältnissmässig hohem Drucke (20 bis 30 cm Wassersäule) liefern können, wenn es erforderlich ist.

3. Wird er ausser Betrieb gesetzt, so muss er auch ausser Druck gesetzt werden können; anderenfalls würde ein Verzehren der zur Bereitung des Gases dienenden Stoffe stattfinden, das sich weiter entwickelnde Gas würde durch Flüssigkeit und Stopfen diffundiren und der Apparat würde seinen Dienst versagen, wenn man ihn gerade nöthig hat.

4. Er muss eine möglichst vollständige Sättigung der Säure mit Ferrosalz gestatten; man erreicht das nur durch eine Circulation der Flüssigkeit, welche in der Art geregelt werden kann, dass die mehr oder weniger mit Ferrosalz gesättigte Säure von dem Sulfide abläuft und frischer oder weniger gesättigter Säure Platz macht.

5. Im Falle des Bruches eines der Apparattheile muss derselbe leicht ersetzt werden können. Das ist z. B. nicht der Fall bei dem classischen Kipp'schen Apparate.

Der in Fig. 184 dargestellte, von De Koninck[2]) construirte Apparat hat sich in dessen Laboratorium bei jahrelangem Gebrauche auf das beste bewährt.

Die Flasche *A*, welche am unteren Theile mit zwei einander gegenüber stehenden Tubulaturen versehen ist, wird einige Centimeter hoch mit Bruchstücken von Glas oder Porzellan beschickt; auf diese Unterlage bringt man das Ferrosulfid (in Stücken).

Unter dieser ersten Flasche, welche auf einem Holzgestelle steht, befindet sich eine grosse Woulff'sche Flasche *B* niedriger Form mit drei Tubulaturen.

Von der einen Tubulatur der Flasche *A* reicht ein Glasrohr *n* durch eine der seitlichen Tubulaturen von *B* bis auf dessen Boden; ebenso reicht von der anderen Tubulatur von *A* ein Rohr *m* durch die andere seitliche Tubulatur von *B* in diese hinein, aber dicht unter dem Stopfen abschneidend.

An das Rohr *m* ist ein Arm angeschmolzen, durch welchen es

[1]) N. Teclu: *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 441: Zur Frage der continuirlichen Gasentwickler.
[2]) *Ch.-Z.* **17** (1893), 1099.

mittels des Kautschukschlauches *p* mit der Tubulatur der Flasche *C* (Druckflasche), welche zur Säureaufnahme dient, in Verbindung steht.

Auf den Hals der Flasche *A*, welche das Ferrosulfid enthält, ist mittels eines Stopfens ein Rohr mit Hahn aufgesetzt, durch welches sie mit der Waschflasche *D* in Verbindung steht; aus dieser wird dann das Gas mittels des Einleitungsrohres *q* der zu behandelnden Lösung zugeführt.

Die mittlere Tubulatur von *B*, welche während der Benutzung des Apparates dicht verschlossen ist, gestattet ein Entleeren dieser Flasche mit Hülfe eines Hebers, wenn die Säure gesättigt ist und durch frische Säure ersetzt werden muss.

Nachdem der Apparat so, wie es die Abbildung zeigt, zusammengestellt ist und *A* mit Ferrosulfid, *B* und *C* mit Säure gefüllt sind, braucht man nur den Hahn zu öffnen, um einen Strom von Schwefelwasserstoff zu erhalten; die Säure in *C* fliesst durch *p* ab und steigt durch *m* nach *A* auf, wo sie das Ferrosulfid findet. Die Lösung von Ferrochlorid, welche höheres specifisches Gewicht als die Säure hat, sinkt durch das Rohr *n* nieder und breitet sich auf dem Boden der Flasche *B* aus; je nachdem wie diese Lösung absinkt, steigt eine gleiche Menge nicht gesättigter Säure, welche sich im oberen Theile von *B* befindet, durch *m* auf und ersetzt die abgeflossene Ferrolösung. In dieser Weise entsteht eine Circulation, durch welche die Entwickelung ihren regelmässigen und continuirlichen Verlauf findet.

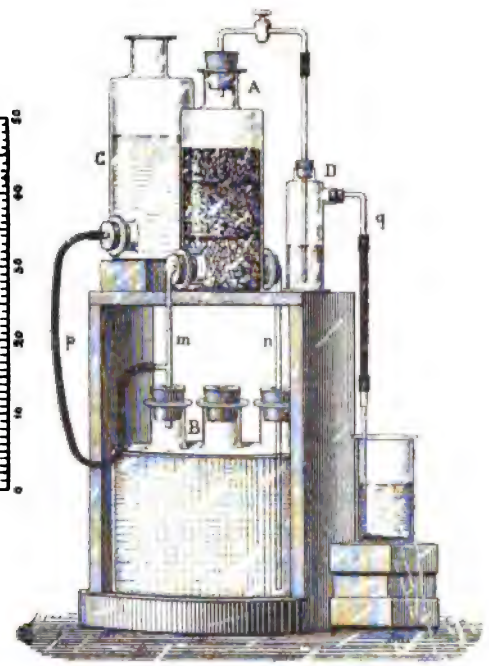


Fig. 184.

Die Geschwindigkeit des Gasstromes wird durch den Hahn regulirt, der Gasdruck durch Höher- oder Niedrigerstellen der Flasche *C* mittels einiger Holzklötze.

Soll die Gasentwickelung unterbrochen werden, so schliesst man den Hahn; dann nimmt man die Druckflasche herunter und setzt sie auf den Tisch neben *B*: der Apparat ist jetzt druckfrei. Soll wieder Gas entwickelt werden, so bringt man *C* wieder in die abgebildete Stellung.

In Ruhestellung muss der Hals der Druckflasche höher liegen als der entsprechende Theil von *B*, weil sonst die Säure überlaufen könnte.

Aufsuchung der Metalle der Gruppe des Silbers in Gemischen.

1023. Zu dieser Gruppe gehören Silber und Quecksilber (Mercuroverbindungen). Man setzt zu der geeignet verdünnten und schwach sauren Lösung verdünnte Salzsäure, solange dieses Reagens noch einen Niederschlag hervorruft, rührt unter Erwärmen heftig um, so dass sich der Niederschlag zusammenballt, und lässt dann absitzen, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat.

Man muss einen zu beträchtlichen Ueberschuss der Säure zur Fällung vermeiden, weil das Silberchlorid in viel Chlorwasserstoffsäure nicht ganz unlöslich ist (siehe § 1001, Nr. 2).

Der Niederschlag, welcher aus Mercurochlorid und Silberchlorid bestehen kann, wird auf ein Filter gebracht, mit reinem Wasser ausgewaschen und dann mit ziemlich concentrirtem Ammoniak behandelt.

Ein schwarzer Rückstand, durch die Ueberführung des Mercurochlorides in Metall und Amidochlorid veranlasst, zeigt die Gegenwart von Mercurosalzen in der ursprünglichen Flüssigkeit an.

Die vom Rückstande getrennte ammoniakalische Flüssigkeit enthält das Silber; mit einer kleinen Menge von Kaliumjodid behandelt, giebt sie, je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks, einen gelblichen Niederschlag von Silberjodid oder einen weissen Niederschlag von Silberjodid-Ammoniak, wenn Silber vorhanden ist.

Der angegebene Gang der Untersuchung kann jedoch zu Irrthümern Veranlassung geben, besonders wenn Quecksilber in vorherrschender Menge vorhanden ist[1]). Denn das durch die Einwirkung von Ammoniak auf Mercurochlorid entstandene Quecksilber (siehe § 980, Nr. 3) reagirt auf das Silberchlorid und scheidet aus ihm Silber ab, so dass man folgende summarische Reaction erhält:

$$Hg_2Cl_2 + 2\,AgCl + 4\,NH_3 = 2\,Hg(NH_2)Cl + 2\,Ag + 2\,NH_4Cl.$$

Besser wird man daher in folgender Weise verfahren: der Niederschlag der Chloride wird, nachdem er vom Filter abgetrennt ist, mit Bromwasser in schwachem Ueberschusse, d. h. bis zu bleibender Gelbfärbung, behandelt und mässig erwärmt. Verschwindet er vollständig, so bestand er ausschliesslich aus Mercurochlorid; bleibt ein Rückstand, so beweist dieser die Anwesenheit von Silber; man filtrirt und prüft alsdann die Flüssigkeit durch Behandeln mit Stannochlorid auf Quecksilber nach.

Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man den Niederschlag trocknet und im geschlossenen Rohre erhitzt. Das Mercurochlorid wird verflüchtigt und das Silberchlorid bleibt geschmolzen zurück. Das sublimirte Mercurochlorid kann durch Jod oder durch Jodwasserstoff charakterisirt werden.

[1]) J. Barnes: *Ch. N.* **51** (1885), 97; Pesi: *Gazz. ch. ital.* **21** (1891), 569; Antony und Turi: das. **23** (1893), 15.

1024. Bemerkungen. A. Es kommt vor, dass man bei dem zuerst angegebenen Verfahren durch die Behandlung des Niederschlages mit Ammoniak einen geringen schwarzen Rückstand erhält, obwohl die untersuchte Flüssigkeit frei von Mercurosalzen war. Dieser schwarze Rückstand ist dann Silbersulfid, dessen Entstehung auf die Absorption von Schwefelwasserstoff oder von Dämpfen des Ammoniumsulfids, welche in der Luft des Laboratoriums nur zu oft vorhanden sind, zurückzuführen ist. Im Zweifelfalle muss man sich daher überzeugen, ob der Rückstand Quecksilber enthält, indem man ihn nach dem Auswaschen mit einigen Tropfen Bromwasser behandelt und die Lösung durch etwas Stannochlorid auf Quecksilber prüft.

Es kann aber auch sein, dass der dunkle Rückstand von reducirtem Silber (siehe § 1023) herrührt.

B. Ist die zu untersuchende Substanz fest, so kann man sie direct auf trockenem Wege (Versuch im geschlossenen Rohre, § 979, Nr. 19) auf Quecksilber (Mercuro- und Mercuri-Verbindungen zusammen) prüfen.

Scheidungsverfahren.

A. Allgemeine Verfahren.

1. Die Metalle der Gruppen des Cadmiums und des Silbers und diejenigen der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums.

1025. Durch Schwefelwasserstoff. Obwohl es im Principe nur nöthig ist, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, um die Metalle der Gruppen des Cadmiums und des Silbers von denjenigen der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums zu scheiden, so erfordert die Scheidung, wenn sie vollständig sein und das Verfahren daher als ein allgemeines bezeichnet werden soll, doch gewisse durch die Natur und relative Menge der vorhandenen Metalle bedingte Vorsichtsmaassregeln. Einerseits hindert eine zu starke Acidität der Flüssigkeit die vollständige Fällung mancher Sulfide, andererseits können, wenn die Flüssigkeit zu wenig sauer oder die Acidität durch eine schwache Säure, z. B. Essigsäure, bedingt ist, Metalle der Eisengruppe, besonders Zink, Nickel oder Cobalt und sogar Eisen, in Sulfide übergeführt und als solche gefällt werden.

Bei complicirten Gemischen ist daher zu empfehlen, das Reagens zunächst auf die so stark saure Lösung einwirken zu lassen, dass sicher kein Metall der Eisengruppe ausfallen kann; dann, nachdem der unter diesen Umständen entstandene Niederschlag auf ein Filter gebracht und ausgewaschen ist, verdünne man das Filtrat, um seine Acidität so weit herabzudrücken, dass durch erneute Behandlung mit Schwefelwasserstoff

die Metalle der Gruppen des Cadmiums und des Silbers sicher vollständig gefällt werden.

Wenn das Aussehen des zweiten Niederschlages, falls ein solcher überhaupt entstanden ist, oder sonstige Erscheinungen darauf hindeuten, dass er ein Metall der Eisengruppe enthält, so löst man ihn mittels Salzsäure und behandelt diese genügend verdünnte Lösung wieder mit Schwefelwasserstoff. In dieser Weise erzielt man meist eine vollständige Scheidung.

Eine der wichtigsten in der beschriebenen Art auszuführenden Scheidungen ist diejenige von Kupfer und Zink. Diese Scheidung ist nur dann vollständig, wenn die durch Salzsäure stark sauer gemachte Lösung während des Einleitens von Schwefelwasserstoff im Kochen erhalten wird und wenn der Niederschlag nicht mit reinem Wasser, sondern mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen wird[1]). Ohne letztere Vorsicht kann sich während des Auswaschens, in Folge der Verdünnung der mit Schwefelwasserstoff überladenen Flüssigkeit, mit welcher das Kupfersulfid getränkt ist, Zinksulfid ausscheiden, besonders wenn, wie häufig empfohlen wird, zum Auswaschen Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser angewandt wird.

Wenn man genöthigt ist, Schwefelwasserstoff auf eine salpetersaure Lösung einwirken zu lassen, so muss man stark verdünnen und ein Erhitzen vermeiden; im Allgemeinen verfährt man besser, wenn man die Nitrate vorher durch Abdampfen mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure zerstört.

2. Die Metalle der Gruppen des Cadmiums und des Silbers und diejenigen der Gruppen des Baryums und des Kaliums.

1026. Durch Ammoniumsulfid. Diese Scheidung kann so ausgeführt werden, wie die Scheidung der Metalle der Eisengruppe von denjenigen der Gruppen des Baryums und des Kaliums (§ 711). Man vermeidet einen Ueberschuss von Ammoniumsulfid und ersetzt das Reagens, um nicht mit Polysulfiden zu thun zu haben, durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

Im Allgemeinen wird man für diese Gruppentrennung ebenfalls Schwefelwasserstoff benutzen (§ 1025). Schwefelammonium muss nur dann Anwendung finden, wenn man gleichzeitig die Gruppen der Metalle des Eisens, des Cadmiums und des Silbers von denjenigen der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden scheiden will. Es ist zu beachten, dass Cuprisulfid in Ammoniumsulfid etwas löslich ist.

---

[1]) Larsen: *Z. anal. Ch.* **17** (1878), 312; E. Berglund: das. **22** (1883), 184; W. Dederichs: *Pharm. Z.* **44** (1899), 178.

3. Die Metalle der Silbergruppe und diejenigen der Gruppen des Cadmiums, des Eisens, des Baryums und des Kaliums.

1027. Durch Salzsäure oder ein Chlorid. Man fällt das Silber und das Quecksilber (Mercurosalze) als Chloride durch Salzsäure oder, wenn die Gegenwart von Alkalien nicht stört, besser durch Natriumchlorid, unter Vermeidung eines beträchtlichen Ueberschusses.

In Gegenwart eines Mercurisalzes muss man eine solche Menge Säure oder Chlorid anwenden, dass die in dem Reagens enthaltene Chlormenge ausreicht, um alle vorhandenen Metalle in Chloride überzuführen.

Enthält das Gemisch beträchtliche Mengen Blei, so muss man entweder in sehr verdünnter, heisser Lösung arbeiten oder zu der Lösung vorher eine Substanz setzen, welche die Löslichkeit des Bleichlorides begünstigt; hierzu eignet sich besonders Ammoniumacetat.

Enthält die zu analysirende Substanz Wismuth, so muss man den Niederschlag mit Wasser auswaschen, welches stark mit Salpetersäure angesäuert ist, um zu vermeiden, dass sich, durch die in Folge des Auswaschens eintretende Verdünnung, auf dem Filter Bismuthioxychlorid bildet.

B. Specielle Verfahren.

1028. Vorbemerkung. Wie aus §§ 1025 bis 1027 ersichtlich wird, ist eines der allgemeinen Verfahren für jede der möglichenfalls vorkommenden, hierher gehörigen Einzeltrennungen von Metallen aus den verschiedenen Gruppen anwendbar, und in den meisten Fällen wendet man auch eines der allgemeinen Verfahren an. Bisweilen kennt man überhaupt kein anderes, was zur Erklärung scheinbarer Lücken in der folgenden Aufzählung diene, in welcher wir vornehmlich besondere Trennungsverfahren anführen.

Cadmium und Zink.

1029. I. **Durch Kalihydrat oder Natronhydrat in Gegenwart eines Alkalitartrates**[1]). Zu der salzsauren oder salpetersauren, durch ein Alkali neutralisirten Lösung setzt man einen Ueberschuss von Seignettesalz, dann Kali- oder Natronhydrat. Durch längeres Kochen ($1^1/_2$ bis 2 Stunden) bewirkt man eine vollständige Fällung des Cadmiums als Hydroxyd; das Zink bleibt in Lösung, man fällt es aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff.

Dieses Verfahren, welches seit seiner schon ziemlich weit zurück datirenden Veröffentlichung, soviel wir wissen, nicht nachgeprüft worden ist, erfordert allem Anscheine nach mehr oder weniger bestimmte Verhältnisse zwischen den Mengen der vorhandenen Substanzen und würde dann nicht besonders praktisch sein.

[1]) Aubel und Ramdohr: *Ann.* **103** (1857), 33.

1030. II. **Durch Elektrolyse**[1]). Die Lösung, welche beide Metalle als Sulfate enthält und möglichst genau durch Natronhydrat neutralisirt ist, wird mit einem Strome von $^{7}/_{100}$ Ampère auf den Quadratcentimeter elektrolysirt. Nähert sich die Fällung ihrem Ende, so neutralisirt man die entstandene Säure, fügt 3 gr Natriumacetat hinzu, erwärmt auf 45° und setzt die Elektrolyse mit einem Strome von $^{3}/_{100}$ Ampère fort.

Das Zink bleibt in Lösung.

1031. III. **Durch Kaliumcyanid**[2]). Man setzt zu der neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösung einen Ueberschuss von Kaliumcyanid und behandelt sie dann mit Schwefelwasserstoff. Es wird nur das Cadmium gefällt.

1032. Man kann das Cadmium selbst in Gegenwart von beträchtlichen Mengen Zink durch Colorimetrie (§ 893) bestimmen, wenn das Cadmium nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Zu dem Zwecke fällt man alles Cadmium mit etwas Zink zusammen aus, indem man die Lösung der beiden Metalle mit nur wenig mehr Schwefelwasserstoff behandelt, als nöthig ist, um alles Cadmium zu fällen. Der helle Niederschlag (siehe § 883, Nr. 5), welcher entsteht, wird in Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Kaliumcyanid versetzt.

Diese Lösung ist für eine colorimetrische Bestimmung des Cadmiums geeignet.

Cadmium und Mangan.

1033. I. **Durch Elektrolyse.** Man fällt das Mangan elektrolytisch in saurer Lösung; das Cadmium bleibt in Lösung (vergl. § 813).

1034. II. **Fällung durch Natriumcarbonat und titrimetrische Bestimmung des Mangans.** Man verfährt wie bei der Bestimmung von Mangan und Zink (siehe § 810).

1035. III. **Durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung**[3]). Trägt man eine salpetersaure Lösung der beiden Metalle in ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd und starkem Ammoniak ein, so wird Mangan als Superoxydhydrat vollständig gefällt, Cadmium bleibt in Lösung.

Cadmium und Eisen.

1036. I. **Durch Ammoniak.** Diese Scheidung wird ebenso und mit denselben Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wie diejenige von Eisen und Zink (§ 816).

---

[1]) von Miller u. Kiliani: op. cit. S. 221; Iver: *Bull. Soc. ch.* [2] **34** (1880), 18; Eliasberg: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 548; Smith und Knerr: das. **26** (1887), 84.

[2]) Et. Olivier: nicht veröffentlichte Versuche, ausgeführt im Laboratorium von Prof. De Koninck.

[3]) P. Jannasch: *Z. anorg. Ch.* **8** (1895), 310; ders.: *Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse*, S. 70 u. 71 (Anmerkung).

1037. II. **Durch Alkaliacetate.** Das Verfahren ist das gleiche wie bei der Scheidung von Eisen und Zink (§ 818a).

1038. III. **Durch Baryumcarbonat.** Die Ausführung des Verfahrens haben wir schon öfter besprochen (siehe z. B. § 722).

1038a. IV. **Durch Aether.** Die Trennung des Eisens vom Cadmium lässt sich wahrscheinlich ebenso wie diejenige des Eisens vom Zink etc. ausführen (vergl. § 749) und wäre einer Reihe von Versuchen wohl werth.

Cadmium und Aluminium.

1039. Diese Scheidung kann, namentlich wenn Eisen anwesend ist, was gewöhnlich der Fall ist, nach den soeben für dieses Metall angegebenen Verfahren ausgeführt werden.

Cadmium und Chrom.

1040. Es sind für diese Scheidung dieselben Verfahren wie für die Scheidungen von Zink und Chrom anwendbar (§§ 822ff.).

Cadmium und Alkalien.

1041. Will man die Alkalien nicht in der für die Bestimmung des Cadmiums benutzten Probe bestimmen, so kann man letzteres durch Kaliumcarbonat fällen (§ 886); im anderen Falle wird das Cadmium nach § 1025 abgeschieden.

Kupfer.

1042. Das Kupfer lässt sich titrimetrisch durch Stannochlorid auch in Gegenwart der bisher besprochenen Metalle bestimmen, mit Ausnahme von Nickel, Cobalt und Chrom, wie auch von Ferrisalzen, welche durch ihre Farbe das Erkennen der Endreaction hindern. (Ueber die Mittel, um das Verfahren auch in Gegenwart der letztgenannten Verbindungen anwendbar zu machen, siehe § 1061.)

Die Elektrolyse in salpetersaurer Lösung ist ein besonders zu beachtendes Hülfsmittel zur Scheidung des Kupfers von anderen Metallen und erleichtert sie in hohem Grade, auch wenn das Kupfer in der zu analysirenden Substanz vorherrscht, z. B. bei der Analyse von Handelskupfer.

Kupfer und Cadmium[1]).

1043. I. **Durch Kaliumcyanid und Schwefelwasserstoff.** Die Lösung wird mit einem Ueberschusse von Kaliumcyanid versetzt und dann mit einem Strome von Schwefelwasserstoff behandelt: es wird nur das Cadmium gefällt.

Um das Kupfer im Filtrate zu bestimmen, muss man, wie immer in ähnlichen Fällen, erst die Cyanide zerstören (siehe § 867).

---

[1]) A. Kohner: Inaug.-Dissert., Berlin 1886; *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 213.

1044. II. **Durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf die Sulfide**[1]). Nachdem Kupfer und Cadmium zuzammen durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Sulfide auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen sind, behandelt man letztere in der Wärme mit Schwefelsäure, welche mit 5 Vol. Wasser verdünnt ist. Unter diesen Umständen geht nur das Cadmiumsulfid in Lösung.

1045. III. **Durch ein Alkalisulfocyanid und schweflige Säure**[2]). Man fällt das Kupfer als Cuprosulfocyanid (§ 901); das Cadmium bleibt in Lösung. Um es im Filtrate zu bestimmen, verjagt man den Ueberschuss von schwefliger Säure durch Kochen und fällt durch Schwefelwasserstoff.

1046. IV. **Durch Elektrolyse in saurer Lösung.** Man fällt das Kupfer nach dem in § 909 beschriebenen Verfahren; das Cadmium wird aus dem Filtrate am besten durch Kaliumcarbonat gefällt.

1047. V. **Durch Zink oder Cadmium.** Will man nur das Kupfer bestimmen, so kann man es durch Cadmium selbst oder durch Zink bestimmen (§ 906).

1048. VI. **Durch Behandeln der Sulfide mit einem Alkalichloride und Salzsäure**[3]). Obwohl dieses noch neue Verfahren zunächst nur zur qualitativen Aufsuchung von Cadmium neben Kupfer angewandt ist, erscheint es doch nicht ausgeschlossen, dass es zu quantitativen Scheidungen ausgearbeitet werden kann. Es beruht darauf, dass Cadmiumsulfid durch Behandlung mit einer sauren Lösung eines Alkalichlorides ein lösliches Doppelsalz bildet:

$$CdS + 2AmCl + 2HCl = CdCl_2 \cdot 2AmCl + H_2S,$$

während Kupfersulfide unter diesen Umständen nicht verändert werden.

Zur qualitativen Scheidung verfährt man in folgender Weise. 2 cc der Lösung, welche beide Metalle enthält, werden mit Salzsäure und 20 cc einer gesättigten Natriumchloridlösung versetzt; aus der heissen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nur Kupfersulfid gefällt; dieses wird auf ein trocknes Filter gebracht, während das Filtrat in einem trocknen Reagircylinder aufgefangen wird. Lässt man nun in letzteres an den Wänden des Reagircylinders entlang einige Tropfen Wasser einlaufen, so bildet sich in Folge der entstehenden Verdünnung an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein Ring von gelbem Cadmiumsulfid, wenn dieses Metall zugegen ist.

1049. Wir erwähnen noch folgende Verfahren, welche nach Kohner[4]) nur annähernd genaue Resultate geben:

---

[1]) A. W. Hofmann: *Ch. Soc. Quart. J.* **13** (1860), 78; *Ann.* **115** (1860), 286.

[2]) Rivot: *C. r.* **38** (1854), 868. — Ein analoges, von Pisani angegebenes Verfahren besteht in der Fällung durch Kaliumjodid und schweflige Säure: *C. r.* **47** (1858), 294; vergl. auch Flajolot: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **89** (1853), 460.

[3]) A. S. Cushman: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 368 ff.

[4]) Loc. cit.

Durch eine Mischung von Glycerin und Natronhydrat wird Cadmiumhydroxyd gefällt, während Kupfer in Lösung bleibt (Donath[1]).

Béhal[2]) ersetzt die Glycerinnatronlauge durch eine stark alkalische Lösung von Natriumtartrat, welche bei andauerndem Kochen Cadmium als Oxyd fällt, während Kupfer in Lösung bleibt.

Durch Ammoniumbenzoat wird aus nicht zu saurer Lösung, welche Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure enthalten kann, Cupribenzoat gefällt, während Cadmium in Lösung bleibt (Gucci[3]).

Natriumhyposulfit ist zur Scheidung von Kupfer und Cadmium wiederholt empfohlen worden, zuerst von Flajolot[4]), dann von Vortmann[5]). Aus der schwefelsauren Lösung fällt das Reagens auch beim Kochen kein Cadmium, während, wie wir wissen (§ 900), Kupfer unter den gleichen Bedingungen vollständig als Cuprosulfid gefällt wird. Kohner konnte in diesem Niederschlage stets Cadmium nachweisen. A. Carnot[6]) zieht das Ammoniumhyposulfit dem Natriumsalze vor.

Ausser vorstehenden Trennungsverfahren sei noch auf die folgenden, in den letzten Jahren veröffentlichten Verfahren hingewiesen, welche sämmtlich die Fällung des Kupfers und ein In-Lösung-Bleiben des Cadmiums bezwecken:

1. Durch Oxalsäure[7]).
2. Durch unterphosphorige Säure[8]).
3. Durch Acetylen[9]).

Kupfer und die Metalle der Gruppen des Eisens, Baryums und Kaliums.

1050. Vorbemerkung. Es ist nicht empfehlenswerth, das Kupfer in einer Lösung, welche neben ihm Ferriverbindungen, Chromiverbindungen, Aluminium etc. enthält, in der Art zu bestimmen, dass man aus ihr die letztbezeichneten Metalle durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat fällt und das ammoniakalische Filtrat zu einer Bestimmung des Kupfers benutzt. Denn obwohl Kupferverbindungen, besonders in Gegenwart von Ammoniumsalzen, in Ammoniak leicht löslich sind, hält der entstehende Niederschlag von Sesquioxyden stets Kupfer mit solcher Hartnäckigkeit zurück, dass diese Oxyde, auch nach mehrfach wiederholtem Lösen und Fällen, kaum ganz frei von Kupfer zu erhalten sind. Sind ferner Cobalt, Nickel, Zink anwesend, so bietet die Anwendung des in Rede stehenden

[1]) Donath: *Dingl.* **229** (1878), 542.
[2]) Béhal: *J. de pharm. et de chim.* [5] **11** (1885), 553.
[3]) P. Gucci: *B.* **17** (1884), 2659.
[4]) Flajolot: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **39** (1853), 460.
[5]) Vortmann: *Monatsh. Ch.* **1** (1880), 952.
[6]) A. Carnot: *C. r.* **102** (1886), 621 u. 678.
[7]) G. Bornemann: *Ch.-Z.* **23** (1899), 565.
[8]) F. Mawrow u. W. Muthmann: *Z. anorg. Ch.* **11** (1896), 268.
[9]) H. G. Söderbaum: *B.* **30** (1897), 902 u. 3014.

Ammoniakverfahrens den weiteren Uebelstand, dass diese Metalle vom Kupfer nicht trennbar sind, da sie gleichfalls lösliche Ammoniakverbindungen resp. Ammonium-Doppelsalze bilden.

Wollte man nun das Kupfer in dieser ammoniakalischen Lösung durch Kaliumcyanid titrimetrisch bestimmen, so liesse sich das bei Anwesenheit von Cobalt oder Nickel deshalb nicht ausführen, weil die Salzlösungen dieser Metalle mit Ammoniak ebenfalls intensiv gefärbte Flüssigkeiten liefern, welche durch Kaliumcyanid gleichfalls entfärbt werden.

Ist in der ammoniakalischen Kupferlösung nur Zink, dieses aber in grösserer Menge vorhanden, so würde die Titration mittels Kaliumcyanid wiederum schädlich beeinflusst werden.

Zur Scheidung des Kupfers von den Metallen der alkalischen Erden ist das Ammoniumcarbonat ebenfalls nicht anwendbar, weil auch die entstehenden Carbonate Kupfer hartnäckig zurückhalten.

1051. I. **Durch ein Alkalisulfocyanid und schweflige Säure.** Dieses bei der Scheidung von Kupfer und Cadmium bereits angegebene Verfahren (§ 1045) ist ein allgemeines und findet ausserordentlich häufig Anwendung als Ersatz für Trennungen mittels Schwefelwasserstoff bei Abwesenheit von Baryum und Strontium, welche sonst durch die aus der schwefligen Säure entstehende Schwefelsäure als Sulfate mit ausgefällt würden [1]).

Enthält die zu analysirende Substanz Alkalien und will man diese in der zur Bestimmung des Kupfers angewandten Probe bestimmen, so ist die Ammoniumsulfocyanidfällung zwar anwendbar; besser nimmt man aber eine besondere Probe in Arbeit.

1052. II. **Durch Cadmium.** Man fällt das Kupfer durch Cadmium (§ 906); die anderen Metalle findet man im Filtrate und man bestimmt sie, nachdem man das in Lösung gegangene Cadmium durch Schwefelwasserstoff entfernt hat. Dieses Verfahren steht jedoch gegen das folgende zurück, und zwar ganz besonders, wenn Zink zugegen ist.

1053. III. **Durch Elektrolyse in saurer Lösung.** Man elektrolysirt in Gegenwart von Salpetersäure oder Schwefelsäure unter den bei der Bestimmung des Kupfers angegebenen Umständen (§ 909). Alle anderen Metalle bleiben in Lösung, mit Ausnahme von Mangan; dieses scheidet sich aber an der positiven Elektrode ab [2]) (§ 627) und man kann daher, wenn die Menge des Mangans nur gering ist, beide Metalle gleichzeitig in derselben Probe bestimmen.

1054. IV. **Durch Natrium- oder Ammonium-Hyposulfit.** Man bestimmt das Kupfer, indem man es als Cuprosulfid durch Natriumhyposulfit

---

[1]) Wie stets, wenn man geschwefelte Reagentien anwendet, so ist es auch in diesem Falle nöthig, die beiden Metalle vorher als Sulfate abzuscheiden.

[2]) Vergl. u. a. Rüdorff: *Z. angew. Ch.* **1893**, 452. Ueber die elektrolytische Scheidung der Metalle, nachdem dieselben in Oxalate übergeführt sind: A. Classen und M. A. von Reis: *B.* **14** (1881), 1627.

oder, wenn man die Gegenwart eines fixen Alkali vermeiden will, durch Ammoniumhyposulfit fällt. Alle Metalle der drei Gruppen bleiben in Lösung[1]). Ueber die Art der Ausfällung des Kupfers durch Hyposulfite siehe § 900.

1055. V. **Durch Thioessigsäure.** Durch Thioessigsäure oder Ammoniumthioacetat in saurer Lösung lässt sich das Kupfer von den Metallen der drei Gruppen mit grosser Genauigkeit scheiden. Ueber die Ausführung der Kupferfällung vergl. § 899a.

Kupfer und Nickel (oder Cobalt).

1056. Durch reducirenden Zucker in alkalischer Tartratlösung[2]). Man fällt das Kupfer als Cuprooxyd (§ 903); wenn man bei der Fällung eine 60 bis 70° nicht überschreitende Temperatur anwendet, so bleiben Nickel und Cobalt vollständig in Lösung.

Diese beiden Metalle werden in einer besonderen Probe nach Ausscheidung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff bestimmt; ihre Bestimmung in dem alkalischen, tartrathaltigen Filtrate vom Cuprooxyde würde nicht praktisch sein.

Kupfer und Zink[3]).

1057. I. **Durch Verflüchtigung**[4]). In einer Legirung von Kupfer und Zink (Messing) kann man das Kupfer bestimmen, indem man sie in einem Strome von Wasserstoffgas auf Rothgluth erhitzt. Das Zink wird vollständig verflüchtigt, während das Kupfer zurückbleibt und nach dem Erkalten gewogen werden kann.

Dieses Verfahren kann noch in folgender Weise modificirt angewandt werden. Die gewogene Legirung wird mit einer der vorhandenen Kupfermenge etwa gleichen Menge Zinn in einen mit Kohle ausgekleideten kleinen Tiegel gebracht; dieser wiederum wird, mit einem aus Kohle hergestellten Deckel bedeckt, in einen etwas grösseren feuerfesten Tiegel, welcher mit Holzkohlenpulver gefüllt ist, eingesetzt. Nun bedeckt man den äusseren Tiegel, verschmiert den Deckel gut und setzt das Ganze in die Muffel eines Cupellirofens oder in einen gewöhnlichen Ofen.

Durch den Zinnzusatz soll (nach Péligot) eine leichter als reines Kupfer schmelzbare Legirung gebildet und die Verflüchtigung des Zinks begünstigt werden.

1058. II. **Durch Reduction des Kupfers in einem Gemische der Oxyde**[5]). Nachdem man die beiden Metalle in Oxyde übergeführt hat, z. B. durch Erhitzen der Legirung in Sauerstoff oder durch Fällen mittels Natriumcarbonat und Glühen, bestimmt man das Gewicht beider

[1]) Vergl. Nissenson und Neumann: *Ch.-Z.* **19** (1895), 1591.
[2]) P. Dewilde: *Bull. Soc. ch.* **3** (1862), 82.
[3]) Siehe besonders § 1025 die Trennung durch Schwefelwasserstoff.
[4]) Bobierre: *C. r.* **36** (1853), 224 u. 736.
[5]) Sainte-Claire-Deville: *L'Inst.* **21** (1853), 93.

Oxyde und erhitzt sie dann in einem Wasserstoffstrome. Nur das Kupfer wird hierdurch reducirt; aus der Gewichtsabnahme kann man die Menge des Cuprioxydes berechnen und die des Zinkoxydes aus der Differenz finden.

Wir haben die beiden Verfahren ihrer Eigenart wegen angeführt; im Allgemeinen sind sie um so weniger zu empfehlen, als man im Schwefelwasserstoff ein bequemeres Scheidungsreagens besitzt (siehe § 1025).

Kupfer und Mangan.

1059. I. **Durch Fällung mittels Natriumcarbonat und titrimetrische Bestimmung des Mangans.** Wenn das Gemisch mehr als 1 Atom Kupfer auf 2 Atome Mangan enthält, kann man das bei der Bestimmung des Mangans und des Zinks etc. angegebene Verfahren (§ 810) auch auf die Bestimmung von Kupfer und Mangan anwenden.

1059a. II. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak**[1]). P. Jannasch trennt Mangan von Kupfer, indem er, wie für die Trennung von Mangan und Cadmium, die stark salpetersaure[2]) Lösung (ca. 10 cc starke Salpetersäure) in eine Mischung von überschüssigem (40 cc) starkem Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd (40 cc) giesst.

Die Spuren Kupfer, welche in den Mangan-Niederschlag gehen, können durch Lösen desselben und nochmalige Fällung des Mangans von diesem getrennt werden.

Kupfer und Eisen.

1060. I. **Durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat.** Wir haben oben (§ 1050) bereits die Gründe angeführt, weshalb dieses Verfahren, trotz seiner scheinbaren Einfachheit, wenig zu empfehlen ist.

Gute Resultate erzielt man, wenn die umgekehrte Fällung mittels Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nach Jannasch[3]) vorgenommen wird.

1060a. II. **Durch Aether**[4]). Nach der Rothe'schen Aetherextractionsmethode wird Eisenchlorid in ätherischer Lösung erhalten, während Kupferchlorid von Aether nicht aufgenommen wird (vergl. § 749).

1061. III. **Durch Titrimetrie mittels Stannochlorid.** Nachdem das Eisen, wenn erforderlich, in den Ferri-Zustand übergeführt ist, ermittelt man in einem ersten Versuche die Menge Stannolösung, welche nöthig ist, um die Flüssigkeit zu entfärben (§§ 583 u. 918), d. h. um das Ferrichlorid und Cuprichlorid zu reduciren.

[1]) *Z. anorg. Ch.* **8** (1895), 307.

[2]) Statt Salpetersäure kann auch Eisessig Anwendung finden. Vergl. P. Jannasch *Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse*, S. 52 ff.

[3]) *Z. anorg. Ch.* **8** (1895), 307, **10** (1895), 405—410, u. **12** (1896), 138 (Fussnote); ders.: *Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse*, S. 52. Ist die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd für die Trennung besonders günstig? Es wäre unerklärlich.

[4]) Siehe auch C. Friedheim: *Leitfaden für die quantitative Analyse*, S. 435 ff.

Eine zweite Probe behandelt man mit Zink bis zur vollständigen Fällung des Kupfers; das vom Niederschlage und vom überschüssigen Zink getrennte Filtrat wird durch Kaliumchlorat oder Kaliumpermanganat oxydirt; dann bestimmt man die zur Reduction des Ferrichlorides erforderliche Menge Stannochlorid.

Zieht man diese Menge von der bei dem ersten Versuche erhaltenen ab, so erhält man die dem Kupfer entsprechende Menge.

Man kann auch, nach vollständiger Reduction und Fällung durch Zink, das Eisen direct durch Permanganat titriren und die Menge des Kupfers berechnen.

Kupfer und Aluminium.

1062. I. **Durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat.** Das Verfahren ist aus dem bereits angegebenen Grunde (§ 1050) nicht empfehlenswerth.

1062a. II. **Durch mit Chlorwasserstoff gesättigten Aether**[1]. Aluminium wird wie bei der im § 749a besprochenen Trennung von Eisen gefällt; Kupfer bleibt in Lösung.

Kupfer und Chrom.

1063. Durch oxydirendes Schmelzen. Man schmilzt die Substanz mit Natriumcarbonat und einem Alkalinitrate und nimmt die Masse mit Wasser auf; das gebildete Alkalichromat wird gelöst und das Kupfer bleibt als Oxyd im Rückstande.

Kupfer und Baryum oder Strontium.

1064. Durch Schwefelsäure. Die Fällung von Baryum und Strontium durch Schwefelsäure kennen wir bereits; sie bedarf zur Scheidung beider Metalle vom Kupfer keiner Abänderung.

Wismuth und Kupfer.

1065. I. **Durch Ammoniumcarbonat.** Aus einer Lösung beider Metalle wird durch einen Ueberschuss von Ammoniumcarbonat nur das Wismuth gefällt (§ 931); aber der Niederschlag reisst etwas Kupfer mit sich und hält dasselbe auch beim Auswaschen zurück; selbst wiederholtes Lösen und Fällen führt nicht immer zu einer vollständigen Scheidung. Das Verfahren ist daher nicht besonders zu empfehlen.

1065a. II. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak**[2]. Wismuthhyperoxyd wird niedergeschlagen; Kupfer fällt nicht aus.

1066. III. **Durch Fällung als Oxychlorid.** Man fällt das Wismuth unter den früher (§ 933) angegebenen Bedingungen. Die Vorsicht

---

[1]) F. S. Havens: *Z. anorg. Ch.* **18** (1898), 150.

[2]) P. Jannasch: *B.* **26** (1893), 2908; ders.: *Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse*, S. 92 ff.

erfordert, den gewogenen Niederschlag auf einen etwaigen Kupfergehalt zu prüfen.

1067. IV. **Durch Kaliumcyanid und Natriumcarbonat.** Zu der verdünnten Lösung setzt man Natriumcarbonat in geringem Ueberschusse, dann Kaliumcyanid, worauf man auf dem Wasserbade erwärmt. Das Wismuth wird allein gefällt; jedoch bleiben oft geringe Mengen in Lösung. Umgekehrt hält der Niederschlag leicht etwas Kupfer zurück, wie er auch etwas Alkali zu enthalten pflegt; man kann ihn daher zur Bestimmung nicht direct benutzen.

Das Verfahren ist aus diesem Grunde und weil die Bestimmung des Kupfers im Filtrate eine vorherige Zerstörung der Cyanide erfordert, nicht zu empfehlen.

1068. V. **Durch Alkalihydrat in Gegenwart von Glycerin und reducirendem Zucker**[1]). Bei Siedehitze werden Kupfer und Wismuth durch Alkalihydrate und reducirenden Zucker gefällt, und zwar jenes als rothes Cuprooxyd, dieses als metallisches Wismuth. Ist aber gleichzeitig Glycerin zugegen und vermeidet man eine merkliche Erhitzung des Gemisches, so fällt nur Cuprooxyd aus.

Wir beschränken uns auf die kurze Erwähnung des nicht uninteressanten Verfahrens, ohne auf Einzelheiten einzugehen, weil die vom Verfasser mitgetheilte Beleganalyse ein doch nur annähernd genaues Resultat gegeben hat.

1069. VI. **Durch Chlorgas.** Bismuthichlorid ist leicht, Cuprichlorid verhältnissmässig schwer flüchtig. Auf dieses verschiedene Verhalten kann man eine Scheidung beider Metalle in einer Legirung gründen.

Man bringt die fein vertheilte Legirung in einem Porzellanschiffchen in eine schwer schmelzbare Glasröhre, welche einerseits mit einem verdünnte Salzsäure enthaltenden Condensationsgefässe, andererseits mit einem Chlorentwickelungsapparate in Verbindung steht, und leitet, unter mässigem Erwärmen, einen Strom von reinem, trockenem Chlorgase durch.

Ist die Legirung zersetzt, so zieht man das Schiffchen, welches das Kupfer als Cuprichlorid enthält, heraus, spült das Rohr mit Salzsäure aus und vereinigt diese Waschflüssigkeit mit dem Inhalte des Condensationsgefässes.

Statt auf die Metalle, kann man das Chlor auch auf die natürlichen oder auf die durch Fällung erhaltenen Sulfide einwirken lassen.

Das Chlor wird man zweifellos, wenigstens in vielen Fällen, durch Bromdämpfe, gemischt mit Luft (§ 1074), oder, wenn die Metalle in Form von Oxyden, Carbonaten, Nitraten oder selbst Sulfiden vorliegen, durch die weniger unangenehme Chlorwasserstoffsäure[2]) ersetzen können.

---

[1]) J. Löwe: *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 495.

[2]) Nach nicht veröffentlichten Versuchen ist De Koninck der Ansicht, dass in der Analyse öfters gasförmige Salzsäure mit Nutzen anzuwenden wäre (siehe französ. Ausgabe dieses Lehrbuches (1894), Bd. II, S. 583).

Dieses Verfahren ist auf Scheidung des Wismuths von allen Metallen, deren Chloride nicht oder verhältnissmässig schwer flüchtig sind, anwendbar.

Bemerkung. Ist Wismuth im Verhältnisse zum Kupfer in nur sehr kleinen Mengen vorhanden, so kann es vortheilhaft sein, durch eine Vorfällung alles Wismuth in einer kleinen Menge Kupfer zu concentriren. Zu dem Zwecke behandelt man die saure Lösung mit Natriumcarbonat, bis der Niederschlag anfängt grün zu werden, und überlässt das Gemisch dann der Ruhe; unter diesen Umständen findet man alles Wismuth im Niederschlage [1]).

Auch ein umgekehrtes Verfahren könnte anwendbar sein, nämlich zuerst die Ausscheidung des grössten Theiles des erhaltenen Kupfers durch Elektrolyse der salpetersauren Lösung beider Metalle herbeizuführen. Wenn auch durch andauernde Einwirkung des elektrischen Stromes alles Wismuth gefällt wird, so findet doch zunächst die Abscheidung des grössten Theiles des vorhandenen Kupfers statt, bevor das Wismuth niedergeschlagen wird.

W. Hampe [2]) fällt Kupfer und Wismuth vollständig durch Elektrolyse, löst die Metalle in Salpetersäure, zerstört die Nitrate durch Abdampfen mit Salzsäure, entfernt einen Ueberschuss von letzterer durch Verdampfen im Wasserbade, bis der Rückstand eine braune Farbe (wasserfreies Cuprichlorid) angenommen hat, und fällt das Wismuth als Oxychlorid, mit welchem stets etwas Cuprioxychlorid ausfällt (§ 1066); durch nöthigenfalls wiederholte Fällung des Wismuths als Oxychlorid erhält man es schliesslich so kupferfrei, dass es aus der mittels Salpetersäure hergestellten Lösung als Bismuthicarbonat gefällt werden kann.

Nach dem Verfasser giebt das Verfahren bei der Analyse von Werkkupfer, welches stets nur sehr wenig Wismuth enthält, dessen Qualität aber schon durch sehr geringe Mengen dieses Metalles schädlich beeinflusst wird, sehr gute Resultate.

Wismuth und Cadmium.

1070. I. **Durch Fällung als Oxychlorid.** Man verfährt so, wie wir bei der Bestimmung des Wismuths angegeben haben (§ 933).

1071. II. **Durch Fällung als basisches Nitrat.** Das Wismuth wird durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser gefällt (§ 930); Cadmium, und ebenso Zink etc. (§§ 1077 u. 1080), bleiben in Lösung.

1072. III. **Durch Alkalichromate.** Man fällt das Wismuth als Chromat (§ 936); das Cadmium soll nicht gefällt werden.

Das Verfahren ist weniger zu empfehlen als das vorige und verlangt Vorsicht bei der Ausführung, weil unter gewissen Umständen auch das Cadmium durch Kaliumchromat gefällt wird (§ 883, Nr. 12).

1073. IV. **Durch Kaliumcyanid und Natriumcarbonat.** Man verfährt wie bei der Scheidung von Wismuth und Kupfer (§ 1067).

[1]) P. Jungfer: Inaug.-Dissert., Rostock 1887; *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 63.
[2]) *Z. anal. Ch.* **13** (1874), 187.

1074. V. **Durch bromirte Luft.** Jannasch und Etz[1]) haben ein Verfahren beschrieben, welches wir hier nur im Princip angeben wollen. Es besteht darin, die Sulfide beider Metalle in einem mit Brom-dämpfen erfüllten Luftstrome zu erhitzen; das Wismuth wird als Bromid verflüchtigt, während Cadmiumbromid zurückbleibt. Das Verfahren ist demjenigen durch trocknes Chlor analog, welches wir früher (§ 1069) bei der Scheidung von Wismuth und Kupfer beschrieben haben.

1074a. VI. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak**[2]). Im Niederschlag findet sich Wismuthhyperoxyd, in der Lösung Cadmium; Scheidung wie bei Wismuth und Kupfer (§ 1065a).

Wismuth und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums.

1075. I. **Durch Fällung als Oxychlorid.** Nachdem man alle Metalle in Chloride übergeführt hat, fällt man das Wismuth durch Wasser (§ 933). Eisen, wenn es im Ferrizustande vorhanden ist, kann durch dieses Verfahren nicht vollständig geschieden werden; es wird in Folge der Neigung der Ferrisalze, unlösliche basische Salze zu bilden, von dem Bismuthioxychloride theilweise mitgerissen. Dasselbe gilt wahrscheinlich für Aluminium und Chrom im Oxydzustand.

1076. II. **Durch Blei.** Das Blei fällt kein der Eisengruppe angehöriges Metall, man kann es daher in Gegenwart dieser Metalle zur Fällung des Wismuths anwenden (§ 934); dasselbe, und in noch höherem Grade, gilt von den Metallen der Gruppen des Baryums und des Kaliums.

Wismuth und Zink.

1077. I. **Durch Fällung als Oxychlorid oder als basisches Nitrat.** Man verfährt genau wie bei der Scheidung von Wismuth und Cadmium (§§ 1070 u. 1071).

1077a. II. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak**[3]). Wismuth wird gefällt; Zink bleibt gelöst.

Wismuth und Nickel.

1077b. Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak[4]). Nur Wismuth fällt aus.

Wismuth und Cobalt.

1077c. Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak[5]). Nur das Wismuth wird gefällt.

---

[1]) P. Jannasch und Etz: *B.* **24** (1891), 3746.
[2]) P. Jannasch: *Z. anorg. Ch.* **8** (1895), 302; ders.: op. cit., S. 94 f.
[3]) P. Jannasch: *B.* **27** (1894), 2227.
[4]) P. Jannasch: op. cit., S. 78.
[5]) P. Jannasch: op. cit., S. 78.

Wismuth und Mangan.

1078. Bemerkung. Die Anwesenheit von Wismuth beeinträchtigt nicht die titrimetrische Bestimmung des Mangans durch Permanganat.

1079. Durch Fällung mittels Natriumcarbonat und titrimetrische Bestimmung des Mangans. Man kann das Wismuth und das Mangan gleichzeitig fällen und weiter so verfahren, wie wir bei der Bestimmung des Mangans neben den Metallen der alkalischen Erden (§ 802), des Zinks (§ 810) u. s. w. angegeben haben, vorausgesetzt, dass das Wismuth in genügender Menge vorhanden ist, um das Doppeloxyd $Bi_2O_3 + 3Mn_2O_3$ zu bilden[1]).

Wismuth und Aluminium.

1079a. Durch mit Chlorwasserstoff gesättigten Aether. Wismuth wird vom Aluminium ebenso geschieden, wie Eisen und Kupfer von Aluminium getrennt werden (§§ 749a u. 1062a).

Wismuth und die Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums, ausgenommen Magnesium.

1080. Durch Fällung als basisches Nitrat. Die salpetersaure Lösung wird wiederholt mit Wasser abgedampft (§ 930): nur das Wismuth wird gefällt.

Wismuth und die Alkalien.

1081. Durch Ammoniumcarbonat. Man bestimmt das Wismuth, indem man es als Carbonat fällt (§ 931); die Alkalien gehen in das Filtrat.

Metallisches Blei und Bleioxyd.

1082. Durch Essigsäure. In der käuflichen Glätte ist oft neben Bleioxyd auch metallisches Blei anzutreffen. Behandelt man nun das Gemisch mit verdünnter Essigsäure, so gelingt es, das Oxyd allein zu lösen, während das metallische Blei ungelöst zurückbleibt.

Bleioxyd und Bleisuperoxyd.

1083. Durch Salpetersäure. Die Mennige kann man für die Analyse als aus Bleioxyd und Bleisuperoxyd zusammengesetzt betrachten.

Beide sind leicht zu scheiden, indem man das Product mit reiner verdünnter Salpetersäure behandelt: das Bleisuperoxyd bleibt ungelöst zurück.

Man kann auch in einer besonderen Probe den ganzen Bleigehalt und in einer anderen Probe den disponiblen Sauerstoff bestimmen (§ 976); aus beiden Daten lassen sich die Mengen der einzelnen Oxyde berechnen.

[1]) Krieger: *Ann.* **87** (1853), 264.

Liegt eine reine Mennige vor, so braucht man nur in einem bekannten Gewichte des Productes den disponiblen Sauerstoff zu bestimmen; das Bleioxyd erhält man durch Differenz.

Blei und Wismuth.

Unter der ziemlich grossen Zahl der Verfahren, Blei und Wismuth zu scheiden, geben nur wenige zufriedenstellende Resultate. Wir werden diese hervorheben, und verweisen im Uebrigen auf die diesen Gegenstand behandelnden Untersuchungen von Olav Steen[1]).

1084. I. **Durch Schwefelsäure**[2]). Wenn, wie das besonders häufig der Fall ist, beide Metalle als Nitrate vorliegen, so verdampft man das Gemisch unter Zusatz von Salzsäure und nimmt den Rückstand mit so viel Salzsäure auf, dass ein Tropfen der klaren Lösung durch einen Tropfen Wasser nicht getrübt wird; eine Trübung darf erst mit einer grösseren Anzahl von Tropfen Wasser eintreten. Den zu diesem Nebenversuche verwendeten Theil der Probe vereinigt man mit dem Ganzen. Dann fügt man verdünnte Schwefelsäure und, nachdem man nach gutem Umrühren die Probe während einiger Zeit sich selbst überlassen hat, Alkohol (0,8 sp. G.) hinzu. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Das in Lösung gebliebene Wismuth kann, nach Neutralisation des Filtrates mittels Ammoniaks, durch Wasser als Oxychlorid oder nach einem anderen der bei der Bestimmung des Wismuths angeführten Verfahren gefällt werden.

Man erhält nach diesem Verfahren ziemlich gute Resultate; gewöhnlich findet man etwas zu wenig Blei, und zwar, wie vielfach angenommen wird, in Folge nicht ganz vollständiger Fällung des Bleisulfates in Gegenwart von viel Salzsäure. Bei mehrmaligen Prüfungen des obigen Verfahrens hat sich herausgestellt, dass die Umwandlung des Bleis in $PbSO_4$ unvollständig sein kann. Zwar wird sämmtliches Blei gefällt, aber ein Theil desselben ist in Form von $PbCl_2$ im Niederschlage, und ein Alkoholzusatz — selbst nach längerem Stehen — verhindert die Umwandlung des $PbCl_2$ in $PbSO_4$ nur noch mehr, während er andererseits die Löslichkeit des Wismuths zu erhöhen scheint, d. h. das Mitfällen von Wismuth mit dem $PbSO_4$ hindert. Spuren von Wismuth können trotzdem in den Niederschlag gehen. Die zu niedrigen Bleibefunde können also wohl nur dann eintreten, wenn man den Niederschlag auf gewogenem Filter zur Wägung bringt, denn derselbe wird als $PbSO_4$ in Rechnung gezogen und ist doch ein Gemenge von $PbCl_2$ und $PbSO_4$. Dampft man hingegen den Niederschlag mit H_2SO_4 ab, so ergiebt sich ein richtiges Resultat. Hieraus erhellt, dass die als Grund für die zu niedrigen Resultate angeführte Löslichkeit des $PbSO_4$ in HCl

[1]) O. Steen: *Z. angew. Ch.* **1895**, 530.
[2]) Heinrich Rose: *Handbuch d. anal. Ch.* II, 164.

wohl nicht von Belang ist, und dies um so mehr, wenn man in Betracht zieht, dass Alkohol und viel verdünnte H_2SO_4 gegenwärtig sind[1]).

1085. II. **Durch Fällung des Wismuths als basisches Nitrat.** Man wendet das bei der Bestimmung des Wismuths beschriebene Verfahren (§ 930) an; nimmt man mit Wasser auf, so löst sich das Bleinitrat, während das Wismuth als basisches Nitrat ungelöst bleibt.

1086. III. **Durch trockenes Chlorgas.** Man verfährt wie bei der Scheidung von Wismuth und Kupfer (§ 1069); das Blei bleibt als Chlorid zurück.

Statt Chlorgas kann man in geeigneten Fällen auch Salzsäuregas[2]), und nach Jannasch, wie bei der Scheidung von Wismuth und Cadmium, Bromluft anwenden.

Blei und Kupfer.

1087. I. **Durch Schwefelsäure.** Man verdampft die Lösung beider Metalle unter Zusatz von Schwefelsäure und erhitzt den Rückstand, bis die überschüssige Schwefelsäure reichlich abraucht. Durch Aufnehmen mit Wasser bleibt Bleisulfat ungelöst zurück, welches man in der bei der Bestimmung des Bleis (§ 951) angegebenen Weise bestimmt. Die Fällung des Kupfers aus dem Filtrate bietet keine Besonderheiten und keine Schwierigkeiten.

Das Verfahren ist ganz allgemein anwendbar und giebt sehr gute Resultate.

1087a. II. **Durch Kaliumcyanid und Natriumcarbonat.** Das Blei wird allein gefällt (vergl. § 1067).

1087b. III. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak**[3]). Bleihyperoxyd fällt aus. Kupfer bleibt gelöst.

1088. IV. **Durch Elektrolyse in salpetersaurer Lösung**[4]). Wie wir früher gesehen haben, kann durch Elektrolyse der salpetersauren Lösungen das Blei als Superoxyd am positiven Pole (§ 957) und das Kupfer als Metall am negativen Pole (§ 909) gefällt werden. In gleicher Weise werden beide Metalle aus einer gemischten Lösung von Bleinitrat und Cuprinitrat gefällt.

Enthält die Lösung gleichzeitig noch ein anderes Metall, welches aus der Nitratlösung elektrolytisch nicht fällbar ist, z. B. Zink, so erhält man durch eine Operation, und ohne Zusatz eines Reagens, eine Scheidung der drei Metalle. Es ist das eine der interessantesten Anwendungen der Elektrolyse in der Analyse (Analyse von unreinem Messing).

Blei und Cadmium.

1089. I. **Durch Schwefelsäure.** Das Verfahren wird genau wie bei anderen Scheidungen des Bleis ausgeführt.

[1]) A. Westphal: nicht veröffentlichte Untersuchungen.
[2]) J. B. Moyer: *J. Am. ch. Soc.* **21** (1899), 642.
[3]) P. Jannasch: *B.* **26** (1893), 2329 und 2331.
[4]) von Miller und Kiliani: op. cit. S. 213.

1089a. II. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak**[1]). Nur Blei wird gefällt. Cadmium verbleibt in Lösung.

1089b. III. **Durch Kaliumcyanid und Natriumcarbonat** (§ 1087a, vergl. auch § 1067).

1090. IV. **Durch Elektrolyse der salpetersauren Lösung.** Das Blei wird, wie uns bekannt ist, am positiven Pole als Superoxyd abgeschieden, während das Cadmium in Lösung bleibt.

Blei und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums, ausgenommen Mangan.

1091. Die Scheidung des Bleis von Zink, Nickel, Aluminium, Chrom, Alkalierd- und Alkalimetallen lässt sich durch Elektrolyse der salpetersauren Lösung glatt ausführen. Bei Anwesenheit von Eisen oder von Cobalt kann das Bleisuperoxyd geringe Mengen dieser Metalle mitreissen. Ist jedoch Mangan zugegen, so wird dieses ebenso wie das Blei gefällt und es ist daher eine Scheidung dieser beiden Metalle nach diesem Verfahren nicht möglich.

Blei und die Metalle der Gruppen des Eisens und des Kaliums.

1092. Die Scheidung wird am besten durch Schwefelsäure ausgeführt. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, und erst wenn das vollständig geschehen ist, wird die am Filter haftende Säure durch Alkohol verdrängt; diese alkoholische Waschflüssigkeit wird für sich aufgefangen und findet keine weitere Verwendung.

Blei und Mangan.

1093. Durch Fällung mit Natriumcarbonat und titrimetrische Bestimmung. Man fällt mit Natriumcarbonat, glüht den Niederschlag und erhält $PbMn_2O_4 + xPbO$, wenn das Blei in genügender Menge vorhanden ist. In dem Glühproducte bestimmt man den disponiblen Sauerstoff in bekannter Weise (§§ 646 ff. u. 802).

Blei und Baryum.

1094. I. **Durch Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf die Sulfate.** Es kommt nicht gerade selten vor, dass man bei einer Analyse ein Gemisch von Sulfaten des Bleis und des Baryums erhält; um sie zu scheiden, behandelt man sie zunächst mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat, welche das Bleisulfat in Bleicarbonat überführt, dagegen das Baryumsulfat unverändert lässt; das Gemisch wäscht man alsdann mit Wasser aus, um das entstandene Ammoniumsulfat zu entfernen, und be-

[1]) P. Jannasch: *Z. anorg. Ch.* **8** (1895), 305.

handelt es dann mit Essigsäure oder mit verdünnter Salpetersäure, welche das Bleicarbonat auflösen und das Baryumsulfat zurücklassen[1]).

1095. II. **Durch die Einwirkung von Lösungsmitteln auf die Sulfate.** Das Sulfatgemisch wird entweder mit heisser Salzsäure, oder mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumtartrat oder Ammoniumacetat, oder mit einer concentrirten Lösung von Natriumhyposulfit[2]) behandelt. Alle diese Reagentien lösen das Bleisulfat, aber nicht das Baryumsulfat.

Wendet man Ammoniumacetat als Lösungsmittel an, so kann man das Bleisulfat aus der Lösung wieder abscheiden, indem man dieselbe mit etwas Schwefelsäure verdampft und den Rückstand glüht (siehe § 951).

Blei und die Alkalien.

1096. Durch Ammoniumcarbonat. Man fällt das Blei als Carbonat (§ 950); die Alkalien findet man in dem Filtrate.

Mercurisalze und Mercurosalze.

1097. I. **Durch Salzsäure oder Natriumchlorid.** Wir haben diesen Fall bereits bei den allgemeinen Verfahren erwähnt (§ 1027).

Man kann auch in einer besonderen Probe die Gesammtmenge des Quecksilbers und in einer zweiten Probe das Mercurosalz entweder durch Salzsäure oder Natriumchlorid (§ 983) oder titrimetrisch (§§ 992 ff.) bestimmen; das Mercurisalz findet man alsdann aus der Differenz.

1097a. II. **Durch Ammoniumoxalat**[3]). In schwach salpetersaurer Lösung wird das Mercurosalz als Oxalat gefällt.

1098. Bemerkung. Die Gegenwart fremder Metalle stört in keiner Weise die Bestimmung des Quecksilbers auf trockenem Wege (§ 988) und auch nicht diejenige durch Stannochlorid; dieses letztere Verfahren verlangt nur die Abwesenheit von Silber, Gold, und bis zu einem gewissen Grade von Blei und Arsen, theils wegen der Unlöslichkeit der betreffenden Chloride, theils wegen der Reducirbarkeit der Verbindungen.

Quecksilber und Silber, Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium.

1099. I. **Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Gemisch der Sulfide.** Die das Quecksilber im Mercurizustande[4]) enthaltende,

---

[1]) Nachdem R. Fresenius die Ungenauigkeit eines ähnlichen Verfahrens zur Scheidung von Baryum und Strontium nachgewiesen hat (§ 507), erscheint es wünschenswerth, dass auch dieses Verfahren einer neuen Prüfung unterworfen wird.

[2]) Löwe: *J. prakt. Ch.* **77** (1859), 75.

[3]) C. A. Peters: *Z. anorg. Ch.* **24** (1900), 402.

[4]) Ist das Quecksilber in dem ursprünglichen Gemisch in Mercuroform, so muss dasselbe durch Abdampfen des Gemisches mit Salpetersäure in Mercurisalz übergeführt werden.

verdünnte, schwach salpetersaure oder schwefelsaure oder auch essigsaure Lösung wird mit Schwefelwasserstoff in der Wärme gesättigt; das Gemisch der gefällten Sulfide wird, nach vollständigem Auswaschen, heiss mit Salpetersäure mittlerer Concentration (auf 1 Theil concentrirter Säure 1 Theil Wasser) etwa $^1/_2$ Stunde digerirt; das Mercurisulfid bleibt vollkommen unlöslich zurück.

Dieses Verfahren, welches auf die Scheidung des Quecksilbers von allen angeführten Metallen anwendbar ist und im Allgemeinen gute Resultate giebt, ist nur bei Gegenwart von Blei weniger zu empfehlen, weil geringe Mengen Bleisulfid zu Bleisulfat oxydirt werden und dem Quecksilbersulfid beigemengt bleiben können.

Man muss sorgfältig darauf achten, dass bei der Behandlung mit Salpetersäure auch nicht eine Spur von Chlor zugegen ist, weil sonst Quecksilber in Lösung gehen könnte (s. die Bemerkung zu § 1021, S. 111).

1099a. II. **Durch Glühen der Sulfide im Sauerstoffstrom**[1]. Nur Quecksilber wird verflüchtigt; es wird in bromhaltiger Salpetersäure aufgefangen. Die übrigen Metalle bleiben als Oxyde zurück. Dieses Verfahren eignet sich namentlich auch zur Trennung des Quecksilbers von je einem der genannten Metalle und ist also als allgemeines anzusehen.

Quecksilber (Mercurosalz) und Blei, Cadmium oder Kupfer.

1100. Durch Salzsäure oder Natriumchlorid. Man wendet das allgemeine Verfahren an (§ 1027); enthält das Gemisch Blei, so muss man mit heissem Wasser (etwa 65° C.) auswaschen und die Fällung in verdünnter Lösung vornehmen.

Quecksilber (Mercurisalz) und Blei, Cadmium oder Kupfer.

1101. Durch Salzsäure und phosphorige Säure[2]. Man bestimmt das Quecksilber, indem man es als Mercurochlorid fällt (§ 983).

In Gegenwart von Blei ist das Verfahren nicht besonders empfehlenswerth.

Quecksilber und Blei.

1102. I. **Durch Schwefelsäure.** Die Lösung der Nitrate wird mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure versetzt und abgedampft; durch die beim Abdampfen frei werdende Salpetersäure wird ein etwa vorhandenes Mercurosalz in das Mercurisalz übergeführt. Die Bestimmung des Bleis führt man in der gewöhnlichen Weise aus; das Quecksilber geht in das Filtrat über und der Ueberschuss von Säure verhindert die Bildung eines basischen Quecksilbersulfates.

[1]) P. Jannasch: *Z. anorg. Ch.* **12** (1896), 132 u. 359.

[2]) Ueber die Trennung des Quecksilbers von den Metallen der Arsen- und Cadmiumgruppe durch phosphorige Säure siehe C. von Uslar: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 391.

1102a. II. **Durch Kaliumcyanid.** Aus der, nöthigenfalls zu neutralisirenden, Lösung wird durch überschüssiges Cyankalium Bleicyanid niedergeschlagen, Quecksilber in Lösung gehalten.

1102b. III. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak**[1]. Bleihyperoxydhydrat scheidet sich aus; Quecksilber bleibt in Lösung.

1103. IV. **Durch trockenes Chlorgas.** Die Metalle oder ihre Sulfide werden in einem Chlorstrom erhitzt (siehe § 1069); das sich bildende Mercurichlorid wird verflüchtigt, während Bleichlorid zurückbleibt. Das Chlor würde wohl durch Salzsäure ersetzt werden können.

1104. V. **Durch Erhitzen in einem Wasserstoffstrom.** Liegt ein Amalgam oder ein Gemisch der Oxyde, Carbonate oder Nitrate vor, so kann man eine Scheidung erreichen, indem man die Substanz in einem Wasserstoffstrome erhitzt; das Quecksilber wird verflüchtigt und zur Bestimmung aufgefangen; das Blei bleibt als Metall zurück. Eine zu hohe Temperatur ist zu vermeiden.

Das Wasserstoffgas kann durch Leuchtgas, welches durch Ueberleiten über Natronkalk gereinigt ist, ersetzt werden.

1105. VI. **Durch Elektrolyse**[2]. Durch Elektrolyse der Lösung der Nitrate wird das Quecksilber am negativen Pole, das Blei als Superoxyd am positiven Pole gefällt. Man kann also beide Metalle durch eine Operation bestimmen.

Quecksilber und Wismuth.

1106. I. **Durch Fällung als Oxychlorid.** Die salzsaure Lösung, in welcher das Quecksilber im Mercurizustande vorhanden sein muss, wird durch Wasser gefällt (§ 933); das Mercurichlorid bleibt in Lösung.

Bemerkung. Die Fällung des Wismuths nach diesem Verfahren liefert unsichere Resultate, weil in saurer Lösung die Fällung des Wismuths nicht ganz vollständig sein kann; und würde man bei Abwesenheit von freier Säure arbeiten, so würde basisches Quecksilbersalz mit dem Wismuth ausgeschieden werden können. Man kann das Wismuth noch weniger in Form von basischen Nitraten vom Quecksilber scheiden, weil auch das Mercurinitrat unter Bildung eines unlöslichen basischen Salzes durch Wasser zersetzt wird (§ 979, Nr. 2); auch durch Ammoniumnitrat wird dieses basische Salz nicht gut gelöst.

1107. II. **Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Sulfide.** Es ist dasselbe, oben in § 1099 für die Scheidung von Quecksilber und Silber, Blei etc. beschriebene Verfahren.

1108. III. **Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome.** Auch dieses Verfahren entspricht dem bei der Scheidung von Quecksilber und Blei in Amalgamen oder oxydirten Gemischen (§ 1104) beschriebenen.

---

[1]) P. Jannasch: *B.* **28** (1895), 995.

[2]) Classen: *Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse*, 3. Aufl. (1892), S. 111.

1108a. IV. **Durch unterphosphorige Säure und Wasserstoffsuperoxyd**[1]. In Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wird aus einer chloridhaltigen Lösung beider Metalle nur Mercurochlorid gefällt, während Wismuth in Lösung bleibt. Unterphosphorige Säure allein fällt ausser Mercurochlorid, welches durch einen Ueberschuss des Reagens leicht zu Metall reducirt wird, auch metallisches Wismuth, welches durch nachträglichen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wieder gelöst wird.

1108b. V. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak.** Diese Trennung erfolgt genau wie diejenige von Quecksilber und Blei[2] (vergl. § 1102b).

Quecksilber und Kupfer.

1109. I. **Durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Kaliumcyanid.** Nach Zusatz eines Ueberschusses von Kaliumcyanid wird nur das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die Scheidung beruht auf demselben Verfahren wie diejenige des Kupfers vom Cadmium (§ 1043).

1110. II. **Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Sulfide.** Wir haben das Verfahren schon bei der Scheidung des Quecksilbers von Silber etc. (§ 1099) kennen gelernt.

1111. III. **Durch trockenes Chlorgas.** Man verfährt wie bei der Scheidung von Wismuth und Kupfer (§ 1069) oder von Quecksilber und Blei.

Die Anwendung von bromirter Luft bez. Chlorwasserstoff als Ersatz für Chlor, die wir bei der Scheidung von Wismuth und Kupfer angegeben haben (§ 1069), scheint in diesem wie auch in anderen ähnlichen Fällen befriedigende Resultate zu geben.

1112. IV. **Durch Erhitzen in einem Wasserstoffstrome.** Das Verfahren ist auf die Amalgame und auf oxydirte Gemische anwendbar; es ist dasselbe wie dasjenige zur Scheidung von Quecksilber und Blei (§ 1104).

Quecksilber und Cadmium.

1113. I. **Durch Salzsäure und phosphorige Säure**[3]. Das Quecksilber (Mercurisalz) wird als Mercurochlorid (§ 983) gefällt, während das Cadmium in Lösung bleibt.

1114. II. **Durch Einwirkung von Säuren auf die Sulfide.** Nachdem das Quecksilber als Mercurisulfid mit dem Cadmium gefällt ist, behandelt man das gut ausgewaschene Sulfidgemisch mit Salpetersäure, wie früher angegeben ist (§ 1099), oder mit Schwefelsäure, welche auf $^1/_5$ verdünnt ist, wie bei der Scheidung von Cadmium und Kupfer (§ 1044).

[1] L. Vanino und F. Treubert: *B.* **31** (1898), 129.

[2] P. Jannasch: *B.* **28** (1895), 994.

[3] H. Rose: *Pogg. Ann.* **110** (1860), 529; C. von Uslar: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 398.

1115. III. **Durch Elektrolyse.** Man elektrolysirt die saure Lösung unter den für die Bestimmung des Quecksilbers günstigsten Bedingungen (§ 985); das Cadmium wird nicht gefällt.

Quecksilber und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Cadmiums und des Arsens.

1115a. Das Quecksilber wird als Metall durch salzsaures Hydroxylamin aus der tartro- resp. citro-ammoniakalischen Lösung gefällt[1]).

Quecksilber und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums.

1116. Bemerkung. Liegt ein Gemisch vor, welches frei von Halogenverbindungen ist, so kann man, ohne einen Verlust an einem der anderen Metalle zu erleiden, das Quecksilber durch Glühen entfernen.

Wenn man, in Folge der Gegenwart von Chlor, Brom oder Jod, eine Verflüchtigung von Halogenverbindung zu befürchten hat, so glüht man unter Zusatz von Alkalicarbonat, vorausgesetzt natürlich, dass die Einführung von Alkalien nicht aus anderen Gründen vermieden werden muss.

1117. I. **Durch Salzsäure und phosphorige Säure.** Das Quecksilber wird als Mercurochlorid gefällt (§ 983); alle übrigen Metalle bleiben in Lösung.

1118. II. **Durch Elektrolyse.** Durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf die saure Lösung wird das Quecksilber gefällt (§ 985); von den Metallen der anderen Gruppen wird nur Mangan niedergeschlagen, aber, wie wir wissen, an der positiven Elektrode. Trotzdem lassen einige Autoren das Quecksilber von diesen Metallen nur bei Abwesenheit von Mangan elektrolytisch fällen.

Wir könnten hier noch eine grössere Anzahl specieller Verfahren anführen; da aber keines von ihnen vor den allgemeinen Verfahren den Vorzug verdient, noch irgend ein specielles Interesse besitzt, so übergehen wir sie.

Quecksilber und Mangan.

1118a. Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak[2]). Beim Eintragen einer salpetersauren (vielleicht auch essigsauren) Lösung der beiden Metalle in Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd fällt Manganhyperoxydhydrat nieder, Quecksilber wird in Lösung gehalten.

Quecksilber und Aluminium.

1118b. Durch mit Chlorwasserstoff gesättigten Aether[3]). Aluminium wird nach dem im § 749a erwähnten Trennungsverfahren niedergeschlagen, während Quecksilber gelöst bleibt.

[1]) P. Jannasch: *B.* **31** (1898), 2377.
[2]) P. Jannasch: *B.* **28** (1895), 995.
[3]) F. S. Havens: *Z. anorg. Ch.* **18** (1898), 150.

Silber.

1119. Bemerkung. Wie wir bereits kurz erwähnten, wird die titrimetrische Bestimmung des Silbers nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren (§ 1014) durch kein Metall der Gruppen des Cadmiums, des Eisens, des Baryums und des Kaliums gestört, mit Ausnahme des Quecksilbers.

Die von Mohr herrührende Variation (§ 1015) ist nur in Gegenwart von Metallen anwendbar, deren Salze farblos und deren Chromate löslich sind (Zink, Cadmium, Calcium etc.).

Die Titrirung durch Sulfocyanide (§ 1016) wird chemisch nur von Quecksilber, sowie von Kupfer, wenn dieses letztere Metall in grösseren Mengen vorhanden ist (mehr als 70 % in einer Legirung), gehindert.

Nickel, Cobalt, Chrom können durch ihre Färbungen die genaue Erkennung der Endreaction stören.

Für die folgenden Trennungen sei noch einmal auf § 1027 verwiesen.

Silber und Quecksilber.

1120. I. **Durch Cyanwasserstoffsäure.** Die Lösung, welche das Quecksilber als Mercuriverbindung enthält und mit Salpetersäure angesäuert ist, wird mit Cyanwasserstoffsäure oder Cyankalium behandelt; es wird nur das Silber als Cyanid, aber nicht das Quecksilber gefällt.

Das Silbercyanid kann auf einem tarirten Filter gewogen oder durch Rösten in Metall übergeführt werden (§ 1001, Nr. 10); in dem Filtrate wird das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt.

1121. II. **Durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Sulfide.** Das Verfahren ist dasselbe wie die entsprechende Scheidung des Quecksilbers von anderen Metallen.

1121a. III. **Durch trockenes Chlorgas.** Das Verfahren ist schon wiederholt besprochen worden (§ 1069).

1122. IV. **Durch Elektrolyse.** Enthält die Lösung genügende Mengen Säure, so wird nur das Quecksilber gefällt (§ 985), aber nicht das Silber.

Silber und Blei.

1123. I. **Durch Schwefelsäure.** Das Blei wird als Sulfat gefällt; durch sorgfältiges Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure kann das Silber vollständig entfernt werden.

1123a. II. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak**[1]. Nur das Blei wird gefällt.

1124. III. **Durch Kaliumjodid und Salpetersäure**[2]. Man be-

[1]) P. Jannasch: *B.* **26** (1893), 1496.

[2]) Benedikt und Gans: *Ch.-Z.* **16** (1892), 181; W. Hampe: *Ch.-Z.* **18** (1894), 1900.

handelt die Lösung mit Kaliumjodid, bis ein bleibender Niederschlag von Bleijodid entsteht, welchen man an seiner lebhaft gelben Farbe erkennt; dann kocht man mit einem Ueberschusse von Salpetersäure auf, bis sich keine Joddämpfe mehr entwickeln. Nur das Bleijodid wird zersetzt, während das Silberjodid zurückbleibt; letzteres trennt man durch Filtration von der Lösung, welche das Blei als Nitrat enthält.

Dieses Verfahren scheint auf die Scheidung des Silbers von fast allen Metallen anwendbar zu sein; es ist aber nicht versucht.

1124a. IV. **Durch Kaliumbichromat und Ammoniak**[1]). Die Lösung wird mit Kaliumbichromat in Anwesenheit eines Ueberschusses von Ammoniak versetzt. Blei fällt aus, Silber bleibt im Filtrat.

1125. V. **Durch Cupellation.** Wir haben das Verfahren bereits eingehend besprochen (§§ 1002 u. 1003). Es ist, besonders wenn es sich um sehr kleine Mengen Silber handelt, z. B. 0,01 %, genauer als alle anderen.

1126. Bemerkung. Wenn man auf nassem Wege kleine Mengen Silber neben sehr grossen Mengen Blei bestimmen will, so kann man erst das Silber in einer kleineren Menge concentriren, indem man die Lösung mit einem Ueberschusse von Alkalihydrat behandelt[2]). Man erhält so einen gelben Niederschlag (§ 948, Nr. 6), welcher alles Silber enthält und in welchem dieses letztere ohne Schwierigkeiten nach irgend einem Verfahren bestimmt werden kann.

1126a. VI. **Durch gleichzeitige Anwendung von Glycerin, Ammoniak und Natron- oder Kalilauge**[3]). In der Siedehitze fällt nur Silber aus.

1126b. VII. **Durch Elektrolyse.** Geringe Bleimengen (0,05 gr) lassen sich gut aus einer salpetersauren Blei-Silber-Lösung in Form von Superoxyd fällen. Silber bleibt in der Lösung.

Silber und Wismuth.

1127. I. **Durch trockenes Chlorgas.** Man verfährt so, wie wir wiederholt beschrieben haben (§ 1069 u. andere Stellen). Silberchlorid bleibt zurück.

1128. II. **Durch Cupellation.** Da das Wismuth durch Erhitzen bei Luftzutritt in schmelzendes Bismuthioxyd übergeführt wird, können Legirungen von Silber und Wismuth direct cupellirt werden (§§ 1002 u. 1003). Der Fall kommt praktisch selten vor.

1128a. III. **Durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd**[4]). Das Wismuth wird gefällt.

---

[1]) P. Jannasch: *B.* **26** (1893), 1500.
[2]) J. Krutwig: *B.* **15** (1882), 307.
[3]) Donath: *Monatsh. Ch.* **1** (1880), 789.
[4]) P. Jannasch: *B.* **26** (1893), 1499.

1128b. IV. **Durch Abscheidung des Wismuths als basisches Nitrat.** (Vergl. § 1071.)

Silber und Kupfer.

1129. I. **Durch Cupellation.** Wir haben das Verfahren bereits besprochen (§§ 1002 u. 1003) und auch angegeben, dass es vielfach als Vorprobe zur annähernden Ermittelung des Silbergehaltes einer Kupfer-Silber-Legirung für das Gay-Lussac'sche Verfahren benutzt wird. Es erfordert, dass so viel Blei zugegen ist, dass das sich bildende Cupri- resp. Cuprooxyd von der Capelle aufgesogen werden kann. Hinsichtlich vieler wichtiger Einzelheiten verweisen wir jedoch auf die Specialwerke über metallurgische Probirkunst.

1129a. II. **Durch Kaliumcyanid und Salpetersäure.** In die mit überschüssigem Kaliumcyanid versetzte Lösung wird ein Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure gegeben. Silbercyanid wird ausgefällt, während Kupfer gelöst bleibt.

1129b. III. **Durch Elektrolyse**[1]). Aus ammoniakalischer Lösung wird nur Silber gefällt.

Silber und die Metalle der Gruppen des Eisens, des Baryums und des Kaliums.

1130. Die allgemeinen Verfahren (§§ 1025 ff.), welche auf der Fällung des Silbers als Sulfid oder als Chlorid beruhen, sind, neben den titrimetrischen, die besten und die am häufigsten angewandten.

Wir verweisen noch auf unsere Besprechungen über die Bestimmung des Silbers in Erzen auf trockenem Wege (§§ 1002 u. 1003).

[1]) von Miller und Kiliani: *Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie*, 2. Aufl. (1891), S. 214.

Capitel XI.

Gruppe des Arsens.

Zinn.

Eigenschaften des Zinns.

1131. 1. Das Zinn (sp. G. 7,29) ist weiss und in der Kälte dehnbar, so dass es zu dünnen Blättern (Stanniol) ausgewalzt werden kann; auf 200° erhitzt, wird es spröde und pulverisirbar. Sein Schmelzpunkt liegt bei 228°; bei Löthrohrtemperatur ist es noch nicht flüchtig. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich nur oberflächlich, an der Luft stärker erhitzt, verbrennt es unter Lichterscheinung zu nichtflüchtigem, unschmelzbarem Stannioxyd (Zinnasche), SnO_2. Beim Biegen eines Zinnstabes vernimmt man ein eigenthümliches Geräusch (Zinngeschrei), welches durch die gegenseitige Reibung der einzelnen Zinnkrystalle verursacht zu sein scheint. Zinn findet sich in einer grossen Zahl technisch wichtiger Legirungen, z. B. mit Blei im Schnellloth, mit Quecksilber im Spiegelbelag u. a. m. (vergl. § 1158, Nr. 1).

2*. Concentrirte kalte oder heisse, sowie verdünnte heisse Salzsäure lösen es leicht zu Stannochlorid:

$$2\,Sn + 4\,HCl = Sn_2Cl_4 + 2\,H_2.$$

Kalte concentrirte Schwefelsäure greift Zinn nur wenig an; in der Hitze löst sie das Zinn unter Bildung von Stannisulfat und Freiwerden von schwefliger Säure sowie Abscheidung von Schwefel, welcher seine Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung von gleichzeitig entstandenem Schwefelwasserstoff auf einen Theil der schwefligen Säure verdankt.

Königswasser löst es ebenfalls; es bildet sich Stannichlorid, $SnCl_4$, das sich aber sogleich durch Hydrolyse in colloidales Stannihydroxyd, $Sn(OH)_4$, und Salzsäure umsetzt.

3*. Salpetersäure mittlerer Concentration greift das Zinn energisch an; in der Wärme wird das Metall vollständig in weisses, amorphes, in der Säure unlösliches Stannimetahydrat (Metazinnsäure), $H_2SnO_3 = SnO(OH)_2$, übergeführt:

$$3\,Sn + 4\,HNO_3 + H_2O = 3\,SnO(OH)_2 + 4\,NO.$$

Sehr verdünnte und kalte Salpetersäure löst das Zinn und bildet sehr wenig beständiges Stannonitrat[1]):

$$4\,Sn + 8\,HNO_3 = 2\,Sn_2(NO_3)_4 + 8\,H.$$

Der Wasserstoff *in statu nascendi* entweicht jedoch nicht, sondern reducirt die äquivalente Menge Salpetersäure unter Bildung von Ammoniumnitrat:

$$8\,H + 2\,HNO_3 = NH_4NO_3 + 3\,H_2O.$$

Demgemäss geht der Gesammtprocess nach folgender Formel vor sich:

$$4\,Sn + 10\,HNO_3 = 2\,Sn_2(NO_3)_4 + NH_4NO_3 + 3\,H_2O.$$

Jedenfalls entsteht bei dieser Reaction auch Hydroxylamin.

Ist das Zinn mit Eisen gemischt, dann bildet Salpetersäure ein in Wasser, selbst nach Abdampfen zur Trockne, lösliches Product[2]).

Bei Anwesenheit von Phosphaten bezw. Arsenaten bildet sich in Salpetersäure unlösliches Metastanniphosphat oder Metastanniarsenat.

4. Kochende, concentrirte Kalilauge oder Natronlauge löst das Zinn unter Wasserstoffentwickelung zu Kalium- bezw. Natriumstannat:

$$Sn + 2\,KOH + H_2O = SnO(OK)_2 + 2\,H_2.$$

5. Das Zinn fällt Antimon und Arsen aus ihren Lösungen in Gegenwart von Salzsäure.

6. Das Zinn bildet Stannoverbindungen, dem Oxyde Sn_2O_2 entsprechend, und Stanniverbindungen, dem Oxyde SnO_2 entsprechend.

Eigenschaften der Stannosalze.

1132. 1. Die Stannosalze sind farblos; das weitaus wichtigste ist das Chlorid. Wie aus verschiedenen, nachstehenden Reactionen hervorgeht, ist Stannochlorid eins der stärksten, wenn nicht das stärkste Reductionsmittel auf nassem Wege. Daher trübt sich die klare, wässrige Stannochloridlösung an der Luft:

$$Sn_2Cl_4 + 2\,H_2O + O_2 = 2\,Sn(OH)_2Cl_2,$$

und verwandelt sich sogar festes Stannochlorid beim Liegen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Oxychlorid, $SnOCl_2$.

2. Stannochlorid ist ohne Veränderung in einer kleinen Menge Wasser löslich; in Berührung mit einer grossen Menge Wasser wird es theilweise, unter Bildung eines weissen Niederschlages von basischem Chloride, zersetzt:

$$Sn_2Cl_4 + 2\,H_2O = Sn_2(OH)_2Cl_2 + 2\,HCl.$$

Die Gegenwart von Weinsäure verhindert diese Zersetzung; ebenso die Gegenwart von Ammoniumchlorid.

3*. Schwefelwasserstoff ruft in sauren Stannolösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Stannosulfid, Sn_2S_2, her-

---

[1]) Siehe C. H. H. Walker: *J. ch. Soc.* **63**, I (1893), 845; R. Engel: *C. r.* **125** (1897), 651 u. 709.

[2]) Rose: *Pogg. Ann.* **112** (1835), 169; F. H. Van Leent: *Mon. sc. de Quesneville* [4] **12** (1898), 866.

vor[1]); derselbe ist in den normalen Alkalisulfiden unlöslich oder fast unlöslich, löslich dagegen in den Polysulfiden, mit welchen er Sulfo-Stannate bildet:

$$Sn_2S_2 + 2Na_2S_2 = 2Na_2SnS_3.$$

Diese werden durch Säuren unter Fällung von schmutzig-gelbem Stannisulfid zersetzt:

$$Na_2SnS_3 + 2HCl = 2NaCl + SnS_2 + H_2S.$$

Das Stannosulfid ist in Ammoniak sowie in einer Lösung von Ammoniumcarbonat oder von Kaliumbisulfit unlöslich, dagegen löslich in Alkalihydraten (vergl. § 1159, Nr. 4). In concentrirter wie auch in heisser verdünnter Salzsäure löst es sich unter Bildung von Stannochlorid:

$$Sn_2S_2 + 4HCl = Sn_2Cl_4 + 2H_2S.$$

Von Salpetersäure wird es in Stannimetahydrat übergeführt; einer Röstung unterworfen, giebt es Stannioxyd.

4. Die normalen Alkalisulfide erzeugen ebenfalls braunes Stannosulfid; mit den Polysulfiden kann man gelbes, in einem Ueberschusse des Reagens lösliches Stannisulfid erhalten:

$$Sn_2Cl_4 + 2Am_2S_2 = 2SnS_2 + 4AmCl.$$

5. Mit Ammoniak behandelt, geben die Stannolösungen einen weissen, flockigen Niederschlag von Stannohydrat, welcher in einem Ueberschusse des Reagens unlöslich ist:

$$Sn_2Cl_4 + 4NH_3 + 3H_2O = Sn_2O(OH)_2 + 4NH_4Cl.$$

6. Natronhydrat und Kalihydrat erzeugen denselben Niederschlag, welcher jedoch von einem Ueberschusse von Alkalihydrat leicht gelöst wird:

$$Sn_2O(OH)_2 + 4NaOH = Sn_2(ONa)_4 + 3H_2O.$$

Von dieser alkalischen Lösung, welche ein ausserordentlich kräftiges Reductionsmittel ist, werden verschiedene Metalle aus ihren Salzen metallisch niedergeschlagen, z. B. ruft Bismuthinitrat in dieser alkalischen Lösung einen schwarzen Niederschlag von metallischem Wismuth (siehe § 928, Nr. 13), Bleinitrat einen solchen von metallischem Blei[2]) hervor.

In der Wärme können die Alkalihydrate in Stannolösungen die Fällung eines schwärzlichen Niederschlages von Stannooxyd veranlassen.

7. Alle Alkalicarbonate geben, in eine Lösung von Stannochlorid gegossen, ebenfalls Stannohydrat:

$$Sn_2Cl_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = Sn_2O(OH)_2 + 4NaCl + 2CO_2.$$

Der Niederschlag ist in einem Ueberschusse des Reagens unlöslich. Die Gegenwart von Alkalitartrat verhindert die Fällung.

Lässt man eine concentrirte und siedende Lösung von Natriumcarbonat auf eine Lösung von Stannochlorid einwirken, so erhält man einen schwärzlichen, krystallinischen Niederschlag von Stannooxyd.

---

[1]) Nach Carnot soll Sn_2S_2 schwarz sein und die gewöhnliche braune Farbe durch SnS_2 veranlasst werden (*C. r.* **103** (1886), 258).

[2]) L. Vanino und F. Treubert: *B.* **31** (1898), 1118.

8. Durch Silbernitrat entsteht in wässriger oder salzsaurer Lösung von Stannochlorid je nach Concentration, Temperatur und Mengenverhältniss der auf einander wirkenden Agentien allmählich oder sogleich ein Niederschlag von metallischem Silber, wenn Silbernitrat im Ueberschusse angewandt wird.

Das gefällte Silber zeigt verschiedentliche Färbungen: gelbbraun, rothbraun, schwarzbraun, bläulichschwarz und tiefschwarz.

Intermediär entsteht Silberchlorid, welches bei Anwendung von salzsaurer Stannochloridlösung und einer ungenügenden Menge Silbernitrat auch nach längerem Kochen der Mischung nur spurenweise zu Silber reducirt wird[1]).

9*. Goldchlorid ruft in der Lösung von Stannochlorid einen braunvioletten Niederschlag (Cassius'scher Purpur, Goldpurpur) hervor, über dessen Natur die Ansichten noch aus einander gehen; vielfach wurde ihm die Zusammensetzung $2\,Au + SnO_2$ zugeschrieben. Nach neueren Untersuchungen stellt er eine Mischung von colloidalem Gold und colloidaler Zinnsäure in wechselnden Mengen dar.

10*. Mercurichlorid, im Ueberschuss schnell in eine Lösung von Stannochlorid gegossen, giebt einen weissen Niederschlag von Mercurochlorid; war die Stannolösung concentrirt, so scheidet sich der Niederschlag käsig ab; aus einer sehr verdünnten Lösung gefällt, hat er ein eigenthümliches seidenartiges Aussehen. Setzt man nur wenig Mercurichlorid hinzu, so dass Stannochlorid im Ueberschusse bleibt, so erhält man einen grauen Niederschlag von reducirtem Quecksilber (siehe § 979, Nr. 12). In diesem Falle ist die Reaction viel weniger empfindlich.

11. Cuprioxyd und seine Salze werden von salzsaurer Stannochloridlösung zu Cuprochlorid reducirt (vergl. § 896, Nr. 2).

12. Ferrisalz, z. B. Ferrichlorid, wird von Stannochlorid zu Ferrosalz reducirt; es entsteht daher in einer Lösung von Ferri-Ferricyanid[2]) auf Zusatz von Stannochlorid ein blauer Niederschlag.

13. In Gegenwart einer Säure werden Kaliumpermanganat und die Alkalichromate durch Stannosalze unter Bildung von Stannisalzen reducirt.

14. Arsensäure wird durch concentrirte Salzsäure und Stannochlorid in der Kälte schwer, in der Hitze schnell unter Abscheidung von metallischem Arsen reducirt. Arsenige Säure wird schon in der Kälte rasch zu Arsen reducirt (Bettendorf's Reaction). (Vergl. § 1183, Nr. 18.)

15. Antimoniichlorid geht durch Behandeln mit Stannochlorid und concentrirter Salzsäure in Antimoniochlorid über (vergl. § 1169).

---

[1]) A. Westphal: unveröffentlichte Beobachtungen.

[2]) Wir verstehen hierunter eine unmittelbar vor dem Gebrauche bereitete Mischung von Ferrichlorid und Kaliumferricyanid. Dieses Reagens, welches die Auffindung einer grossen Anzahl reducirender Stoffe gestattet, ist von Löwenthal (*J. prakt. Ch.* **60** (1853), 267) angegeben worden.

16. Brom und Jod werden von Stannosalzen in Bromwasserstoff bezw. Jodwasserstoff oder in Bromid bezw. Jodid übergeführt, je nachdem, ob die Lösung sauer oder alkalisch ist, z. B.:
$Sn_2Cl_4 + 4HCl + 4J = 2SnCl_4 + 4HJ$, oder $Sn_2Cl_4 + 2Br_2 = SnCl_4 + SnBr_4$.
Jodstärke wird daher von ihnen entfärbt[1]).

Setzt man zu wässriger Stannochloridlösung Jod, so wirkt das Jod theils substituirend, theils oxydirend; es bildet sich ein Gemenge von unverändertem Stannochlorid mit Monojodstannochlorid (SnClJ), Stannojodid, Stannichlorid und Stannijodid[2]). Brom wirkt analog.

17. Stannochlorid reducirt selbst die schweflige Säure, besonders in der Wärme, unter Bildung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff[3]):

$$Sn_2Cl_4 + 4HCl + SO_2 = 2SnCl_4 + S + 2H_2O, \text{ oder}$$
$$3Sn_2Cl_4 + 2SO_2 + 12HCl = 6SnCl_4 + 2H_2S + 4H_2O.$$

Ist die Lösung stark sauer, so kann Schwefelwasserstoff entweichen; andernfalls kann dieser durch Einwirkung auf überschüssiges Stannochlorid einen braunen Niederschlag oder durch Einwirkung auf entstandenes Stannichlorid einen gelben oder weissen Niederschlag (siehe § 1133, Nr. 4) geben oder auch auf andere anwesende Salze einwirken.

Die Bildung von Schwefel kann auch von der Einwirkung des gebildeten Schwefelwasserstoffs auf überschüssige schweflige Säure herrühren:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S.$$

18*. Zink fällt das Zinn aus seinen sauren Lösungen[4]) wie auch aus alkalischer Lösung, vornehmlich in Anwesenheit von Kaliumcyanid[5]), in Form einer schwammigen, grauen, bisweilen krystallinischen Masse.

Cadmium bewirkt dieselbe Fällung von metallischem Zinn, nur weniger stürmisch und langsamer; das Metall scheidet sich dann oft in Form von krystallinischen, silberweissen Nädelchen ab. Vollzieht sich die Reaction in Berührung mit einem Platinbleche, so bedeckt sich dieses nicht mit einem schwarzen Ueberzuge (vergl. § 1159, Nr. 15).

19*. Durch Eisen wird das Zinn aus einer sauren Lösung von Stannochlorid nicht gefällt (vergl. §§ 1133, Nr. 12, und 1159, Nr. 16).

20. Die Stannoverbindungen geben Flüssen keine Färbung. Einer Perle von Borax oder Phosphorsalz, welche mit einer kleinen Menge Cuprioxyd geschmolzen war, zugesetzt, erleichtern sie in hohem Grade die Erzielung von Cuproperlen (siehe § 896, Nr. 18).

---

[1]) Auch das Reagens Jodstärke ist unmittelbar vor seinem Gebrauche zu bereiten; es geschieht das durch Zusatz von Jodwasser zu frisch gekochter und klarer Stärkelösung. Ueber letztere siehe Bd. I, S. 417, Fussnote 3.

[2]) Henry: *Phil. Trans.* **1845**, 363.

[3]) E. Donath: *Z. anal. Ch.* **36** (1897), 663.

[4]) Ueber das mittels Zink gefällte Zinn siehe L. Vignon: *C. r.* **107** (1888), 734.

[5]) G. Buchner: *Ch.-Z.* **18** (1894), 1904.

21. Auf Kohle mit Soda oder auf einem Sodastäbchen erhitzt, geben sie weisse, dehnbare Körnchen von reducirtem Zinn. Ein Beschlag entsteht nicht.

22. Dem Bunsen'schen Verfahren unterworfen, geben sie keinerlei Beschlag.

23. Im Oxydationsfeuer geben die Zinnverbindungen, soweit sie überhaupt zu einer Oxydbildung befähigt sind, Stannioxyd; dieses ist in der Wärme gelblich, nach dem Erkalten weisslich und nimmt mit Cobaltonitrat eine grünblaue Färbung an (vergl. beim Zink § 657, Nr. 16).

24. Zinnverbindungen, besonders Stannochlorid, am Platindraht mit Salzsäure befeuchtet und in die nichtleuchtende Bunsenflamme gebracht, färben dieselbe bläulichweiss[1]) (vergl. § 1159, Nr. 24).

Eigenschaften der Stannisalze.

1133. Es giebt zwei isomere Reihen von Stanniverbindungen; die Verbindungen der einen Reihe heissen normale oder α-Stanniverbindungen, die der anderen Meta- oder β-Stanniverbindungen.

Die wichtigste α-Stanniverbindung ist das Chlorid, welches man durch Behandeln von Zinn mit Chlor oder mit Königswasser erhält.

Die wichtigste β-Stanniverbindung ist das Hydrat, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn erhalten wird[2]) (siehe § 1131, Nr. 3).

Die Verbindungen der einen Reihe gehen leicht in den Zustand der Verbindungen der anderen Reihe über.

Die Reactionen sind oft identisch; wenn im Folgenden von Stanniverbindungen ohne nähere Bezeichnung die Rede ist, so beziehen sich die Angaben unterschiedslos auf beide Reihen.

1. Die neutralen oder sauren Stannisalze sind farblos.

Erhitzt man eine saure Lösung von α-Stannichlorid zum Sieden, so wird das Salz mit dem Wasser überdestillirt; diese Erscheinung tritt bei dem β-Stannichloride nicht auf.

2. Wasser zersetzt die Stannisalze unter Bildung von Hydrat[3]) oder von basischem Salze; die Gegenwart von Weinsäure verhindert diese Reaction für die α-Stannisalze, aber nicht für die anderen.

3. Das α-Stannichlorid ist in concentrirter Salzsäure leicht löslich; das entsprechende Hydrat verschwindet daher, wenn man es mit dieser Säure behandelt.

Das β-Stannichlorid dagegen ist in der concentrirten Säure unlöslich; behandelt man β-Stannihydrat mit concentrirter Salzsäure, so wird es in das β-Chlorid umgewandelt; um dieses letztere aufzulösen, muss man den Säure-Ueberschuss abgiessen und Wasser zusetzen.

[1]) Diese Angabe fehlt selbst in vollständigeren Tabellen der charakteristischen Flammenfärbungen; die Thatsache scheint demnach wenig bekannt zu sein. (A. Westphal.)

[2]) Vergl. R. Engel: *Rev. génér. de Ch. p. et appl.* **1** (1899), 1.

[3]) Das gebildete Stannihydrat kann „colloidal" gelöst bleiben.

Das Metastannihydrat ist, wie wir oben gesehen haben (§ 1131, Nr. 3), in Salpetersäure unlöslich; das normale Hydrat ist in dieser Säure löslich.

4*. Schwefelwasserstoff ruft in den Stannilösungen anfangs einen weissen Niederschlag (sulfobasisches Salz) hervor, welcher bei fortgesetzter Einwirkung des Reagens schmutzig-gelb wird.

Nach Barfoed[1]) soll der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag immer Hydrat enthalten, aber in wechselnden Mengen. Der Niederschlag, welchen man aus dem normalen Chloride erhält, ist hellgelb; derjenige aus dem Metachloride ist braungelb.

Ein grosser Ueberschuss von Oxalsäure verhindert die Fällung (vergl. § 1159, Nr. 4).

In Gegenwart von erheblichen Mengen von Eisen ist der Niederschlag gräulich, in Folge des Mitfallens von etwas Ferrosulfid.

Das Stannisulfid ist in den Alkalisulfiden unter Bildung von Sulfostannat löslich:

$$SnS_2 + Am_2S = Am_2SnS_3.$$

Säuren zerlegen die Sulfostannate und fällen wieder Stannisulfid:

$$Am_2SnS_3 + 2\,HCl = 2\,AmCl + SnS_2 + H_2S.$$

Die Lösungen der Sulfostannate werden weder durch Quecksilber noch durch Kochen mit Natriumsulfit so zerlegt, dass Stannosulfid wieder gefällt wird; die Lösungen werden hierbei nur von überschüssigem Schwefel befreit und folglich entfärbt[2]).

Ammoniak löst das Stannisulfid; das sogenannte Ammoniumsesquicarbonat löst in der Kälte nur Spuren.

Eine 10 %ige Lösung von Ammoniumcarbonat löst beim Kochen eine beträchtliche Menge von Stannisulfid. Sättigt man diese Lösung mit Schwefelsäure, so erhält man einen voluminösen weisslichen Niederschlag, welcher wasserhaltiges Oxysulfid, Sn_2OS_3, zu sein scheint[3]).

Kalihydrat löst es unter Bildung von Stannat und Sulfostannat; Natronhydrat wirkt in demselben Sinne, aber weniger gut:

$$3\,SnS_2 + 6\,KOH = 2\,K_2SnS_3 + K_2SnO_3 + 3\,H_2O.$$

In concentrirter Salzsäure ist das Stannisulfid schon in der Kälte, in verdünnter jedoch nur in der Hitze vollständig löslich; es entsteht Stannichlorid (vergl. § 1160, Nr. 3):

$$SnS_2 + 4HCl = SnCl_4 + 2\,H_2S.$$

5. Alkalisulfide rufen dieselben Niederschläge hervor wie Schwefelwasserstoff.

6. Durch Ammoniak erhält man, wenn man es nach und nach zusetzt, einen weissen Niederschlag von Hydrat, $Sn(OH)_4$.

[1]) *Vidensk. Selsk. Skrift.*, in *J. prakt. Ch.* **101** (1867), 368.
[2]) De Koninck: nicht veröffentlichte Versuche.
[3]) F. W. Schmidt: *B.* **27** (1894), 2739.

Sind die Lösungen verdünnt und frei von einem grossen Säure-Ueberschusse, so ist der Niederschlag in einem Ueberschusse von Ammoniak löslich; im entgegengesetzten Falle verhindern die entstandenen Ammoniumsalze das Wiederlösen. Giesst man das Ammoniak schnell in einem Ueberschusse hinzu, so kann der Fall eintreten, dass gar kein Niederschlag entsteht.

Die Fällung von α-Stannihydrat wird durch Alkalitartrate verhindert; diejenige des β-Stannihydrates jedoch nicht.

7. Die Alkalihydrate bilden ebenfalls Stannihydrat; der Niederschlag ist in einem Ueberschusse des Reagens mehr oder weniger leicht löslich, je nachdem ein Salz der einen oder der anderen Reihe vorliegt und man Kali- oder Natronhydrat zu der Reaction anwendet[1]). Das Metastannihydrat ist weniger leicht löslich als das normale Hydrat:

$$Sn(OH)_4 + 2\,KOH = SnO(OK)_2 + 3\,H_2O.$$

8. Die Carbonate des Kaliums und des Natriums geben ebenfalls einen Hydratniederschlag; gleichzeitig entweicht dabei Kohlensäure. Das β-Stannihydrat ist in einem Ueberschusse des Reagens unlöslich; das α-Stannihydrat ist mehr oder weniger löslich, je nach den Versuchsbedingungen.

9. Ammoniumcarbonat giebt dieselbe Reaction.

10. Giesst man in eine Lösung von Stannichlorid, welche keinen zu grossen Ueberschuss von Salzsäure enthält, Schwefelsäure oder die Lösung eines Alkali-Sauerstoffsalzes, besonders von Ammoniumnitrat, im Ueberschusse, so wird das Zinn in der Wärme vollständig als Hydrat gefällt. Diese Reaction könnte sich dadurch erklären[2]) lassen, dass sich zunächst durch Doppelzersetzung Alkalichlorid und ein Stanni-Sauerstoffsalz bildet und dieses dann durch Wasser zersetzt wird:

$$SnCl_4 + 4\,AmNO_3 = Sn(NO_3)_4 + 4\,AmCl;$$
$$Sn(NO_3)_4 + 4\,H_2O = Sn(OH)_4 + 4\,HNO_3.$$

11*. Zink, Cadmium und Aluminium fällen das Zinn aus den Stannilösungen; dieser Fällung geht eine Reduction des Stannisalzes zu Stannosalz vorher: $2\,SnCl_4 + 2Cd = Sn_2Cl_4 + 2\,CdCl_2$;

$$Sn_2Cl_4 + 2\,Cd = 2\,Sn + 2\,CdCl_2.$$

12*. Eisen reducirt gelöstes Stannichlorid zu Stannochlorid, fällt aber kein Metall (siehe § 1159, Nr. 16). Ebenso wirkt Antimon[3]).

[1]) Siehe die vorher citirte Abhandlung von Barfoed.

[2]) Auch die Annahme der intermediären Bildung von „colloidalem" Stannihydrat, welches alsbald durch physikalische Einwirkung der genannten Zusätze — namentlich in der Wärme — in die gewöhnliche, unlösliche Modification übergeht, sei zur Erklärung erwähnt.

[3]) De Koninck: unveröffentlichte Versuche. Bei der Einwirkung von Eisen auf Stannichlorid nimmt die Lösung eine leichte bräunlichgelbe Färbung an, welche bis jetzt unerklärt ist und wegen der Anwesenheit des gebildeten Stannochlorides nicht von Ferrichlorid herrühren kann. Vielleicht entsteht diese Färbung in Folge von Verunreinigungen des Eisens? (De Koninck.)

13. Durch Schmelzen der Stannihydrate mit Natronhydrat im Silbertiegel[1]) erhält man Natriumstannat, welches in verdünntem Alkohol löslich ist (vergl. § 1159, Nr. 19).

14. Auf trockenem Wege behandelt, verhalten sich die Stanniverbindungen wie die Stannoverbindungen (siehe § 1132, Nr. 21 bis 23).

Bestimmung des Zinns.

1134. Unserem gewöhnlichen Plane gemäss werden wir nach einander diejenigen Verfahren besprechen, welche direct auf metallisches Zinn (Werkzinn) und seine Legirungen, auf die Stanno- und auf die Stanniverbindungen anwendbar sind.

Wir werden dann die Mittel kennen lernen, durch welche die der einen dieser Kategorien angehörenden Substanzen in Substanzen einer der anderen Arten umgewandelt werden können (Umformungsverfahren).

I. Verfahren, welche direct auf das Metall und seine Legirungen anwendbar sind.

A. Durch Wägung.

1135. Durch Salpetersäure. Die in Form dünner Blättchen oder feiner Feilspäne vorliegende Substanz wird in einem bedeckten Gefässe mit ziemlich concentrirter Salpetersäure (1,3 spec. Gew.) behandelt; es tritt sehr lebhafte Reaction ein. Hat die stürmische Entwickelung nitroser Dämpfe aufgehört, so erwärmt man, und ist das Metall vollständig angegriffen, so dampft man zur Trockne. Der Rückstand wird mit Salpetersäure befeuchtet und mit Wasser aufgenommen; das Metastannihydrat wird mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen, dann getrocknet und nach möglichst vollständiger Abtrennung vom Filter in einem Porzellantiegel bei sehr hoher Temperatur geglüht, nachdem zuerst das Filter in demselben verascht, die Asche sodann mit etwas Salpetersäure behandelt und letztere wieder abgeraucht worden ist, um das durch das Papier reducirte Metall wieder zu oxydiren.

Der Zusatz von Ammoniumnitrat zu dem Waschwasser bezweckt ein gegen Ende des Auswaschens leicht eintretendes Colloidalwerden des Niederschlages, in Folge dessen er gern durch das Filter geht, zu verhindern. Das Stannihydrat hält hartnäckig etwas von den begleitenden Metallen, nämlich Blei und Kupfer, zurück. Bei Anwesenheit von Eisen kann dieses Verfahren nicht angewendet werden (§ 1131, Nr. 3).

B. Durch Titrimetrie.

1136. Bemerkung. Da die Verfahren dieser Kategorie auf der reducirenden Wirkung des Metalles beruhen, sind sie nur dann anwendbar,

[1]) Man kann hierzu weder einen Platin- noch einen Porzellantiegel benutzen, weil Platin wie Porzellan durch geschmolzene Alkalihydrate zu sehr angegriffen werden.

wenn das Zinn von keinen anderen reducirend wirkenden Metallen oder Verbindungen begleitet ist.

1137. I. **Durch Kaliumpermanganat.** Die fein vertheilte Substanz wird bei Luftabschluss und unter gelindem Erwärmen mit einer mässig sauren Lösung von Ferrichlorid behandelt:

$$Sn + 2\,Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2\,Fe_2Cl_4.$$

Nach beendigter Lösung verdünnt man mit kaltem, ausgekochtem Wasser und bestimmt das gemäss der obigen Formel entstandene Ferrosalz mittels Kaliumpermanganat (siehe § 595).

1138. II. **Durch Chromate.** Man übergiesst das fein zertheilte Metall mit einem abgemessenen Volumen einer titrirten Lösung von Chromat oder Dichromat (§ 594) und säuert nach und nach mässig mit Salzsäure an:

$$3\,Sn + 2\,K_2Cr_2O_7 + 28\,HCl = 3\,SnCl_4 + 4\,KCl + 2\,Cr_2Cl_6 + 14\,H_2O.$$

Nach erfolgter Lösung titrirt man den Ueberschuss des Chromates mit Jod und Natriumhyposulfit (siehe § 531) oder nach irgend einem anderen Verfahren.

C. Durch Colorimetrie.

1139. **Durch Salpetersäure.** Zur Bestimmung von Spuren von Zinn, welche in manchen Legirungen enthalten sein können, kann man die Trübungen vergleichen, welche in Folge der Ausscheidung von Metastannihydrat bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die zu untersuchende Legirung einerseits, und auf eine Reihe synthetisch dargestellter Legirungen von bekanntem Zinngehalte andererseits entstehen[1]). Wie bei allen colorimetrischen Verfahren müssen die Versuchsbedingungen bei den verschiedenen Legirungen möglichst die gleichen sein. Das Verfahren ist besonders anwendbar auf zinnhaltiges Zink des Handels.

2. Verfahren, welche direct auf Stannosalze anwendbar sind.

A. Durch Wägung.

1140. I. **Durch Schwefelwasserstoff.** Man leitet in die ziemlich verdünnte und mässig saure Stannolösung einen Strom von Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung. Der Niederschlag von Stannosulfid wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und durch Rösten in Stannioxyd umgewandelt, welches man wägt.

Auch das Stannosulfid hat Neigung, gegen Ende des Auswaschens durch das Filter zu gehen; um das zu verhindern, setzt man dem Waschwasser zuletzt etwas Ammoniumnitrat oder schwach essigsaure Lösung von Ammoniumacetat hinzu.

[1]) Et. Olivier: nicht veröffentlichte, im Laboratorium von Professor De Koninck ausgeführte Versuche.

Nach dem Trocknen des Sulfides muss man dieses möglichst vollständig vom Filter entfernen; das Filter wird für sich verbrannt und die Asche, welche man in einem Porzellantiegel gesammelt hat, wird mit etwas Salpetersäure behandelt. Nachdem der Ueberschuss der Säure verjagt ist, bringt man den Niederschlag selbst in den Tiegel; man hält diesen bedeckt und erhitzt ihn langsam und allmählich auf Rothgluth; dann nimmt man den Deckel ab und beginnt nun erst mit der eigentlichen Röstung.

Ist das Sulfid vollständig oxydirt, so lässt man erkalten, bringt ein Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel und erhitzt allmählich auf sehr hohe Temperatur. Diese Operation hat zum Zwecke, die kleine Menge Sulfat, welche beim Rösten des Sulfides gebildet worden ist und noch vorhanden sein kann, zu zersetzen.

1141. II. **Durch Cadmium**[1]). In die saure, ziemlich concentrirte Stannolösung stellt man einen Stab aus Cadmium. Das Zinn scheidet sich in Form krystallinischer Nädelchen auf dem Cadmium ab; ist die Fällung beendet, so decantirt man die saure Flüssigkeit möglichst vollständig, ersetzt sie durch Wasser und trennt sodann das Zinn vom ungelöst gebliebenen Cadmium ab; dann sammelt man ersteres auf einem Filter und wäscht es zunächst mit Wasser, zuletzt mit Alkohol aus.

Man kann das Zinn direct als Metall wägen, wenn man zur Filtration ein bei 100° C. getrocknetes, tarirtes Filter (Gooch-Tiegel) angewandt hat, oder es in einem tarirten Porzellantiegel unter einer Decke von Stearin[2]) geschmolzen hat; man kann es aber auch in Oxyd verwandeln, indem man es in einem tarirten Porzellantiegel mit Salpetersäure behandelt, den Ueberschuss der Säure verjagt und den Rückstand glüht (siehe § 1135).

1142. III. **Durch Elektrolyse in salzsaurer Lösung.** Man unterwirft die schwach saure Lösung der Einwirkung eines Stromes von 0,5 bis 1 Ampère; der Niederschlag muss bei geschlossenem Strome ausgewaschen werden.

1143. IV. **Durch Elektrolyse in oxalsaurer Lösung**[3]). Man setzt zu der möglichst schwach sauren Lösung eine concentrirte Lösung von Ammoniumoxalat, erwärmt die Mischung und löst noch 2 bis 4 gr dieses Salzes auf. Die Elektrolyse geschieht ohne Erwärmen mit einem Strome, welcher zuerst 2,5 bis 3, gegen Ende bis 5 cc Knallgas in einer Minute giebt.

Das Auswaschen kann bei offenem Strome geschehen.

Es ist nicht zu empfehlen, statt Ammoniumoxalat Kaliumoxalat zu verwenden.

---

[1]) Nicht veröffentlichte Abänderung des Verfahrens von Gay-Lussac.

[2]) Moissenet: *C. r.* **51** (1860), 205.

[3]) Classen: op. cit. S. 102; Riban: *Traité d'anal. ch. quant. par électrolyse* (1899), S. 135; siehe auch J. Bongartz und A. Classen: *B.* **21** (1888), 2900.

Classen giebt diesem Verfahren den Vorzug vor dem vorigen.

Nach Heidenreich wird die Bestimmung schneller ausgeführt, wenn man der Lösung für etwa 0,3 gr Zinn 4 gr Ammoniumoxalat und 9 bis 10 gr Oxalsäure zusetzt und bei 60 bis 65° C. mit einem Strome von 1,0 bis 1,5 Ampère pro Quadratdecimeter Elektrodenfläche elektrolysirt.

B. Durch Titrimetrie.

1144. Bemerkung. Mohr[1]) und Lenssen[2]) haben beobachtet, dass Stannochlorid mit oxydirenden Reagentien, wie Jod, Kaliumpermanganat, Chromsäure oder Chromaten u. s. w., nicht immer glatt reagirt.

Nach denselben Autoren lässt sich daher das Zinn in saurer Lösung durch Chromate, Permanganat oder Jod nicht genau bestimmen.

Die Versuche, auf welchen diese Beobachtung beruht, sind indessen einer Wiederholung werth; wenigstens erachtet De Koninck nach einigen vorläufigen Versuchen[3]) die obige Ansicht für nicht immer zutreffend. Wir glauben daher, die Verfahren doch angeben zu sollen.

1145. I. **Durch Jod**[4]). Die directe Bestimmung des Zinns durch Jod ist zuerst von Gaultier de Claubry vorgeschlagen[5]). Er liess eine alkoholische Jodlösung in die saure Stannochloridlösung fliessen. Jetzt arbeitet man vorzugsweise in alkalischer Lösung[6]).

Man neutralisirt die Stannolösung so genau wie möglich durch Kalium- oder Natrium-Carbonat; hierauf fügt man einen Ueberschuss von Seignette-Salz (Natrium-Kalium-Tartrat), dann Kalium- oder Natrium-Bicarbonat, ebenfalls im Ueberschusse, hinzu[7]). Nachdem man der Mischung 2 bis 3 cc klare Stärkelösung zugesetzt hat, lässt man eine titrirte Jodlösung zufliessen, bis eben dauernde Blaufärbung eintritt[8]).

1146. II. **Durch Chromate**[9]). Man lässt in die saure Stannolösung einen Ueberschuss einer titrirten Kaliumchromat- oder -Dichromatlösung fliessen und bestimmt den Ueberschuss entweder durch eine titrirte Ferroflüssigkeit (§ 527) oder jodometrisch (§ 531).

---

[1]) Mohr-Classen: *Titrirmethode*, 7. Aufl. (1896), S. 290 ff.

[2]) Lenssen: *J. prakt. Ch.* **78** (1859), 200; *Ann.* **114** (1860), 113.

[3]) Nicht veröffentlichte, in Gemeinschaft mit M. Duguet 1891 ausgeführte Versuche. (Siehe auch unten Fussnote 8.)

[4]) Ueber die Bereitung titrirter Jodlösungen verweisen wir auf die ausführlichen Angaben in dem Abschnitte über Jodometrie.

[5]) *C. r.* **23** (1846), 101; H. Schwarz: *Ueber die Maassanalyse* (1850), S. 73.

[6]) Lenssen: a. a. O.

[7]) Ueber den Einfluss der Alkalicarbonate in der Jodometrie siehe Topf: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 163, und C. Friedheim: *Z. anorg. Ch.* **4** (1893), 145.

[8]) S. W. Young (*J. Am. ch. Soc.* **19** (1897), 809) behauptet, dass die Titrirung auch in saurer Lösung genaue Resultate liefert. Vergl. auch R. Job: *J. Soc. of ch. Ind.* **17** (1898), 325.

[9]) Penny: *Quart. J. ch. Soc.* **4** (1851), 165; Streng: *Pogg. Ann.* **92** (1854), 57; Crismer: *B.* **17** (1884), 642; A. Fraenkel: *Mitth. d. k. k. techn. Gewerbe-Mus.* N. F. **2** (1892), 223.

Die Chromatlösung wird, wie wir schon mehrfach bemerkten, nach der directen Methode bereitet.

1147. III. **Durch Kaliumpermanganat**[1]). Die concentrirte Stannolösung wird mit einem Ueberschusse von Ferrichlorid versetzt und unter Ausschluss der Luft erhitzt; nach beendeter Reaction lässt man die Flüssigkeit erkalten, verdünnt sie und titrirt das entstandene Ferrosalz mittels einer Lösung von Permanganat (§ 595).

Das Ferrosalz könnte auch durch eine titrirte Chromatlösung (§ 594) bestimmt werden; in diesem Falle würde das Verfahren eine Modification des Verfahrens II sein.

1148. IV. **Durch Ferri-**[2]) **oder Cuprichlorid**[3]). Die Verfahren stellen die Umkehrung der Verfahren zur Bestimmung des Eisens bezw. des Kupfers durch Stannochlorid dar.

3. Verfahren, welche auf Stanniverbindungen anwendbar sind.

A. Durch Wägung.

1149. Bemerkung. Eine Stannilösung, welche das Metall als Chlorid enthält, darf nicht verdampft werden, weil unter diesen Umständen Stannichlorid verflüchtigt werden kann (§ 1133, Nr. 1).

1150. I. **Durch Schwefelwasserstoff.** Man verfährt im Allgemeinen wie bei der Bestimmung der Stannosalze durch dasselbe Reagens.

Nachdem die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, lässt man an einem warmen Orte stehen, bis der Ueberschuss verschwunden ist.

Der Niederschlag, welcher in Folge seiner Neigung, beim Auswaschen mit reinem Wasser colloidal gelöst zu werden, durch das Filter gehen könnte, wird mit einer schwach essigsauren Lösung von Ammoniumacetat ausgewaschen. Sollte dieses Salz bei einer weiteren Benutzung des Filtrates stören, so wäscht man zuerst mit einer Lösung von Natriumchlorid aus und verdrängt dieses durch Ammoniumacetat.

Der Niederschlag wird schliesslich geröstet (siehe § 1140).

1151. II. **Durch Fällung in Form von Hydrat**[4]). Man fällt durch Ammoniak oder, besser, man sättigt die Lösung möglichst genau mit Ammoniak, indem man davon nur so viel zusetzt, dass ein bleibender Niederschlag gerade noch nicht entsteht, fügt dann einen Ueberschuss von Ammoniumnitrat hinzu und erwärmt auf einem Wasserbade, bis sich der Niederschlag nicht mehr verändert.

Man überlässt nun der Ruhe, überzeugt sich von der Vollständigkeit der Fällung, indem man eine kleine Probe der klaren Flüssigkeit nach

---

[1]) St. Léger: *J. de pharm.* [3], **24** (1853), 20; Stromeyer: *Ann.* **117** (1861), 261; Scheurer-Kestner: *C. r.* **52** (1861), 531.

[2]) Ch. Mène: *C. r.* **31** (1850), 82.

[3]) E. Mulder: *Scheik. Verhandel. en Onderz.*, III. Deel, 1. Stuck (1860), 37.

[4]) Löwenthal: *J. prakt. Ch.* **56** (1852), 366.

nochmaligem Zusatze von etwas Ammoniumnitrat erwärmt, und wäscht den Niederschlag anfangs durch Decantirung, schliesslich auf dem Filter aus. Durch Glühen wird der Niederschlag in Oxyd übergeführt.

Bei dem beschriebenen Verfahren kann man das Ammoniumnitrat durch Natriumsulfat (oder Nitrat?) ersetzen; man zieht aber das erstere Salz vor, wenn seine Gegenwart keine Uebelstände im Gefolge hat.

1152. III. **Durch Cadmium.** Das Verfahren wird in der gleichen Weise wie bei den Stannosalzen angewandt (§ 1141).

1153. IV. und V. **Durch Elektrolyse in saurer Lösung oder in Oxalatlösung.** Man verfährt, wie wir bei der Elektrolyse der Stannosalze angegeben haben (§§ 1142 u. 1143).

1154. VI. **Durch Elektrolyse in Sulfidlösung**[1]. Die Lösung kann bis 0,4 gr Zinn enthalten; man neutralisirt sie möglichst genau durch Ammoniak und setzt Ammoniumsulfid, welches aus 10 %igem Ammoniak (0,96 spec. Gew.) dargestellt ist, hinzu.

Die Menge des Sulfides soll 10 bis 15 cc, je nach der Menge gelösten Zinns, betragen.

Die Elektrolyse wird eingeleitet mit einem Strome von etwa 0,7 Ampère; gegen Ende reducirt man die Stromstärke bis auf 0,3 Ampère. Die Elektrolyse muss ziemlich lange, 5 bis 8 Stunden bei 0,1 gr bis 0,2 gr Zinn, fortgesetzt werden.

Am positiven Pole scheidet sich Schwefel aus[2].

Man erkennt das Ende der Operation daran, dass eine Probe der Flüssigkeit mit Salzsäure einen rein weissen Niederschlag von Schwefel giebt, welcher durch Schütteln mit Petroläther ganz verschwindet.

Das gefällte Zinn wird bei unterbrochenem Strome schnell ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Es ist hellgrau und haftet gut. Um es aus der Schale zu entfernen, löst man es in Salzsäure.

Eine zu geringe Menge Ammoniumsulfid veranlasst eine Ausscheidung von Stannisulfid an der Anode.

— Für die Bestimmung der Stannisalze kennt man kein titrimetrisches Verfahren.

Wir erwähnen noch die für Zinnerze angewandte trockene Probe, welche darauf beruht, das Erz einer reducirenden Schmelzung zu unterwerfen. Als Reductionsmittel wird namentlich schwarzer Fluss oder Kaliumcyanid verwendet[3].

[1] A. Classen: op. cit. S. 103; von Miller und Kiliani: op. cit. S. 229; J. Riban: op. cit. S. 136.

[2] Es wäre zu versuchen, ob nicht der von Ad. Lecrenier bei der Bestimmung des Antimons empfohlene Zusatz von Alkalisulfit auch bei der Bestimmung des Zinns befriedigende Resultate giebt.

[3] Siehe die bekannten Handbücher von Kerl, Balling u. A.; ferner H. O. Hoffmann: *B. u. H. Z.* **49** (1890), 342, 350 u. 357; E. H. Miller: *J. anal. and appl. Ch.* **6** (1892), 441.

Umformungsverfahren.

Metall.

1155. Wenn man Zinn bei Abschluss der Luft mit Salzsäure behandelt, erhält man Stannochlorid; Berührung mit Platin trägt viel zur Beschleunigung des Auflösens bei.

Um das Metall zu Stannichlorid zu lösen, behandelt man es mit Königswasser, welches einen Ueberschuss von Salzsäure enthält, oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat.

Stannoverbindungen.

1156. Man formt die Stannoverbindungen leicht in Stanniverbindungen um, indem man sie mit Chlor, Brom oder Kaliumchlorat in Gegenwart von Salzsäure behandelt. Mit einem Alkalipolysulfide behandelt, geben die Stannoverbindungen eine Lösung von Sulfostannat.

Man erhält das in einer Stannolösung enthaltene Zinn, indem man es durch Cadmium oder Zink fällt (§ 1141). Cadmium ist, wie in allen analogen Fällen, vorzuziehen.

Stanniverbindungen.

1157. Es ist nur ein praktisches Mittel zur directen Reduction der Stanniverbindungen zu Stannosalzen bekannt; es besteht darin, dass man sie in salzsaurer Lösung in der Wärme mit metallischem Eisen behandelt[1]). Diese directe Umformung wird selten angewandt. Im allgemeinen ist es besser, das Metall durch Cadmium (§ 1152), Zink oder Aluminium[2]) zu fällen und dieses in Salzsäure zu lösen.

Antimon.[3])

Eigenschaften des Antimons.

1158. 1*. Das Antimon ist ein weisses, krystallinisches, sprödes und daher zerreibliches Metall mit dem spec. Gew. 6,7; ist es durch Fällung erhalten, so ist es schwarz. Es ist bei 425° C. schmelzbar[4]); zu lebhafter Rothgluth erhitzt, verflüchtigt es sich; lässt man hierbei Luft

[1]) Gaultier de Claubry: *C. r.* **23** (1846), 101.

[2]) A. Fraenkel und J. Fasal: *Mitth. d. k. k. techn. Gew.-Mus.* N. F. **8** (1898), 227.

[3]) Nach Fittica (*Ch.-Z.* **24** (1900), 561 und 991) sollen Antimon und auch Arsen keine Elemente, sondern Verbindungen von Phosphor mit Stickstoff und Sauerstoff sein! (Vergl. beim Arsen § 1181.) Antimon wäre $P_2N_2O_2$.

[4]) Nach Van Aubel: *J. de phys.*, April 1898, schmilzt es bei 440° C.; nach Erdmann: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 2. Aufl. (1900), S. 368, schmilzt reines Antimon erst bei 630°.

zutreten, so verbrennt der Dampf mit bläulicher Flamme und es bilden sich weisse Wolken von Antimoniooxyd. In einer Wasserstoff-Atmosphäre kann es destillirt werden. Die physikalischen Eigenschaften ähneln denen des Wismuths. Es bildet wichtige Legirungen mit Blei (Letternmetall) und mit Zinn (Britanniametall).

2. In Salzsäure ist das Antimon vollständig unlöslich; löst es sich, so geschieht es unter dem Einflusse der Luft oder des in dem Reagens gelösten Sauerstoffes[1]).

Von kalter und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen; heisse und concentrirte Säure löst es vollständig auf.

3*. Salpetersäure führt das metallische Antimon in eine oxydirte Verbindung über, welche in der Säure unlöslich ist. Je nach den Umständen des Versuches ist das Product Antimoniooxyd, Sb_4O_6, oder eine dem Anhydride Sb_2O_5 entsprechende Antimonsäure, oder das Oxyd Sb_2O_4[2]), oder ein Gemisch dieser Verbindungen, welche sämmtlich in Weinsäure löslich sind. Ein Gemisch von Salpetersäure und einer Lösung von Weinsäure löst daher das Antimon; es ist das beste Lösungsmittel für dieses Metall[3]).

4. In Königswasser ist das Antimon löslich unter Bildung von Antimoniochlorid, $SbCl_3$, oder Antimoniichlorid, $SbCl_5$, je nach der Einwirkungsdauer.

5. Das Antimon ist unlöslich in den alkalischen Lösungen der Alkalihypochlorite (vergl. § 1181, Nr. 4).

6. Das Antimon bildet zwei Reihen von Verbindungen, welche den Oxyden Sb_4O_6 und Sb_2O_5 entsprechen: die Antimonio- und die Antimonii-Verbindungen; ausser diesen Oxyden existirt das oben genannte Oxyd Sb_2O_4 (Antimonio-Antimoniat?).

Eigenschaften der Antimoniosalze.

1159. Das Antimoniooxyd Sb_4O_6 ist in der Kälte weiss, in der Wärme gelblich, leicht schmelzbar und bei hoher Temperatur flüchtig.

2. Die Antimoniosalze sind farblos; das Chlorid, $SbCl_3$ (Antimonbutter), ist das einzige neutrale und lösliche anorganische Antimoniosalz, welches bei der Analyse in Betracht kommt. Ein anderes wichtiges Salz ist der Brechweinstein, Kalium-Antimonyl-Tartrat, $K(SbO)C_4H_4O_6 + {}^1/_2H_2O$.

3*. Mit Wasser behandelt, giebt das Antimoniochlorid, je nach Menge und Temperatur des ersteren, weisse, in Alkalihydraten, in Salz-

---

[1]) A. Ditte und R. Metzner: *C. r.* **115** (1892), 936. Die Annahme, nur das krystallinische Metall sei in der Kälte unlöslich, ist hiernach zu berichtigen.

[2]) Indem wir die Schreibweise Sb_2O_4 beibehalten, folgen wir allgemeinem Gebrauch. Da das Molekulargewicht dieses Oxydes noch nicht bestimmt ist, wäre die einfache Formel SbO_2 richtiger. Vergl. auch Erdmann: op. cit. S. 370.

[3]) A. Streng: *B. u. H. Z.* **18** (1859), Nr. 8.

säure oder Weinsäure lösliche Fällungen von Antimonylchlorid, SbOCl, Algarothpulver, $Sb_4O_5Cl_2$, oder Antimoniooxyd, Sb_4O_6:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2\,HCl;$$
$$4\,SbCl_3 + 5\,H_2O = Sb_4O_5Cl_2 + 10\,HCl;$$
$$4\,SbCl_3 + 6\,H_2O = Sb_4O_6 + 12\,HCl.$$

Die Anwesenheit der genannten Säuren in geeigneter Menge verhindert daher die Reaction.

Das Antimoniochlorid ist sehr flüchtig; es entweicht schon beim Kochen seiner Lösung, zugleich mit den Wasserdämpfen.

4*. Schwefelwasserstoff fällt aus nicht zu stark sauren Antimoniolösungen einen flockigen, orangerothen Niederschlag von amorphem Antimoniosulfid:

$$2\,SbCl_3 + 3\,H_2S = Sb_2S_3 + 6\,HCl.$$

Geschieht die Fällung in der Wärme, so kann man, bei dauerndem Kochen, ein schwärzliches und krystallinisches, körniges[1]) Sulfid erhalten. Bei Abschluss der Luft, z. B. in einer Kohlensäure-Atmosphäre, erhitzt, geht das rothe Sulfid in die schwärzliche, krystallinische Modification über.

Antimoniosulfid ist in Alkalisulfiden, leichter in Polysulfiden löslich unter Bildung von durch Säuren zersetzbarem Sulfo-Antimonit bez. -Antimoniat (vergl. § 1132, Nr. 3):

$$Sb_2S_3 + 3\,K_2S = 2\,K_3SbS_3;$$
$$2\,K_3SbS_3 + 6\,HCl = Sb_2S_3 + 6\,KCl + 3H_2S;$$
$$Sb_2S_3 + 3\,K_2S + 2\,S = 2\,K_3SbS_4;$$
$$2\,K_3SbS_4 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,KCl + 3\,H_2S.$$

Es ist wenig löslich in Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Kaliumbisulfit, löslich in Alkalihydraten und hieraus durch Säuren wieder fällbar:

$$2\,Sb_2S_3 + 4\,KOH = 3\,KSbS_2 + KSbO_2 + 2\,H_2O;$$
$$3\,KSbS_2 + KSbO_2 + 4\,HCl = 2\,Sb_2S_3 + 4\,KCl + 2\,H_2O.$$

Beim Kochen mit Wasser oder Ammoniumchlorid zersetzt es sich:

$$2\,Sb_2S_3 + 6\,H_2O = Sb_4O_6 + 6\,H_2S;$$
$$Sb_2S_3 + 6\,NH_4Cl = 2\,SbCl_3 + 3\,(NH_4)_2S.$$

Concentrirte Salzsäure löst es leicht und vollständig unter Bildung von Antimoniochlorid (vergl. § 1160, Nr. 3):

$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S.$$

Ein grosser Ueberschuss dieser Säure hindert daher die Fällung durch Schwefelwasserstoff.

Weinsäure verhindert die Fällung nicht nur nicht, sondern befördert sie vielmehr in so fern, als der Niederschlag reiner, d. i. frei von basischen Verbindungen ausfällt; auch Oxalsäure hindert sie nicht (vergl. § 1133, Nr. 4).

[1]) S. P. Sharples: *Am. J. of Sc.* [2] **50** (1870), 248; Schoefeler: *B.* **4** (1871), 279.

5. Die Alkalisulfide wirken wie Schwefelwasserstoff; ein Ueberschuss des Reagens löst den erzeugten Niederschlag.

6. Das Antimoniochlorid giebt mit Ammoniak einen im Ueberschusse des Reagens unlöslichen weissen Niederschlag von Hydrat.

7. Kali- und Natronhydrat fällen einen weissen, in einem grossen Ueberschusse von Alkali unter Bildung verschiedener Antimonite[1]) löslichen Niederschlag.

8. Die Carbonate der fixen Alkalien geben einen, im Ueberschusse des Reagens je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger löslichen, weissen Niederschlag; die Reaction ist von einer Entwickelung von Kohlensäure begleitet.

9. Ammoniumcarbonat giebt einen weissen, im Ueberschusse des Reagens unlöslichen Niederschlag.

10. Mischt man eine schwach saure Antimoniolösung mit einem Ueberschusse von Natriumhyposulfit, so erhält man, besonders beim Erwärmen, einen gelben, dann lebhaft roth werdenden Niederschlag (Antimonroth), welcher für ein der Formel Sb_2OS_2 entsprechendes Oxysulfid gehalten worden ist, in Wirklichkeit aber einfaches Sulfid sein soll[2]):

$$2\,SbCl_3 + 2\,Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O = Sb_2OS_2 + 2\,NaHSO_4 + 2\,NaCl + 4\,HCl,$$

oder

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O = Sb_2S_3 + 3\,NaHSO_4 + 3\,NaCl + 3\,HCl.$$

Die Reaction ist nicht ganz leicht zu erhalten; ein Zusatz von schwefliger Säure befördert sie.

Man verfährt am besten in folgender Weise: die Antimoniolösung wird mit einem Alkali versetzt, bis ein Niederschlag entsteht; diesen bringt man durch einen Zusatz von schwefliger Säure und von Hyposulfit im Ueberschusse zum Verschwinden; dann erwärmt man, worauf der Niederschlag nach und nach entsteht.

— Die Antimonioverbindungen sind Reductionsmittel, aber wenig energisch wirkende, wie einige hier folgende Reactionen zeigen.

11. Die sauren Antimoniolösungen entfärben Kaliumpermanganat.

12. Das Antimoniochlorid giebt beim Erwärmen mit einer Lösung von Goldchlorid Blättchen von Gold:

$$2\,AuCl_3 + 3SbCl_3 = 2\,Au + 3\,SbCl_5.$$

13*. Giesst man eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat

---

[1]) H. Cormimboeuf: *C. r.* **115** (1892), 1305.

[2]) Nach Baubigny (*C. r.* **119** (1894), 687) soll der Niederschlag das Sulfid Sb_2S_3 sein. Aus der Chloridlösung, in Abwesenheit von Weinsäure, gefällt, hält es Oxychlorid zurück, von welchem es nur schwer befreit werden kann und dessen Gegenwart der Grund sein soll, dass bei der Analyse des Productes zu wenig Schwefel gefunden wird. — Auch J. H. Long (*J. Am. ch. Soc.* **18** (1896), 342) spricht sich für Sb_2S_3 aus, wie schon lange vorher Akermann (nach einer Mittheilung von L. Svanberg im *J. pr. Ch.* **86** (1862), 57). A. Carnot sagt jedoch, dass er die Formel Sb_2OS_2 bestätigt gefunden hat (*C. r.* **103** (1886), 258). Die Frage bleibt offen. Nach Baubigny rührt diese Reaction von Himly (1842) her.

in eine alkalische Antimoniolösung, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von reducirtem Silber, welchen man früher als Argentooxyd, Ag_4O, ansah:

$$SbO \cdot ONa + 2\,AgNO_3 \cdot 2\,NH_3 + 4\,NaOH = 2\,Ag + SbO(ONa)_3 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O + 2\,NaNO_3.$$

14. Eine alkalische Antimoniolösung, welche man z. B. durch Zusatz von Seignettesalz und Natriumbicarbonat zu einer Lösung des Chlorides erhält, entfärbt Jodstärke; es entsteht Alkaliantimoniat (vergl. § 1160, Nr. 9).

15*. Zink und, besser, Cadmium fällen das Antimon aus seinen sauren Lösungen in Form eines schwarzen Pulvers; geschieht die Reduction bei Berührung des fallenden Metalles mit einem Platingegenstande, so bedeckt sich dieser mit einem ziemlich gut haftenden schwarzen Ueberzuge[1]) (vergl. § 1132, Nr. 18).

Zinn wirkt wie Cadmium.

16*. Eisen fällt das Antimon in salzsaurer Lösung langsam beim Erwärmen (vergl. § 1133, Nr. 12).

17. Aluminium fällt Antimon in alkalischer Lösung.

18*. Lösliche Antimonioverbindungen sowie Lösungen derselben, in einen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure beschickten Wasserstoffentwickelungsapparat gebracht, geben relativ viel Antimonwasserstoff, SbH_3, welcher mit dem Wasserstoffe zugleich entwickelt wird und in dem Gasgemische sich durch verschiedene Mittel nachweisen lässt. (Das Marsh'sche Verfahren, § 1184.) Bei Zugabe der festen Verbindungen Sb_4O_6, Sb_2O_5 oder Sb_2O_4 werden nur ganz geringe Mengen von Antimon in Antimonwasserstoff verwandelt[2]). Wird statt Zink Eisen verwendet, so entsteht überhaupt kein Antimonwasserstoff, sondern nur Wasserstoff[3]).

Durch Behandeln der Antimoniolösung mit Zink[4]) oder Aluminium und Natronhydrat entsteht ebenfalls kein Antimonwasserstoff.

19*. Die Sauerstoff- und die Schwefel-Antimonverbindungen geben durch Schmelzen mit Natronhydrat und Natriumnitrat oder Natriumsuperoxyd in einem silbernen Tiegel Natriumpyroantimoniat, $Na_2H_2Sb_2O_7$, welches in kaltem Wasser sowie in verdünntem Alkohol unlöslich ist (vergl. § 405, Nr. 6 [Bd. I, S. 340]).

20. Mit den Borax- und den Phosphorsalzperlen geben die Antimonioverbindungen keine bemerkenswerthe Reaction. Die Perlen sind im Oxydationsfeuer gelblich: im Reductionsfeuer werden sie, besonders auf Zusatz von Zinn, grau, in Folge der Reduction zu Metall.

21. Auf Kohle geben sie mit Soda im Reductionsfeuer ein weisses, sprödes Korn; es entwickeln sich dabei weisse Dämpfe, welche zu einem weissen Beschlage von Sb_4O_6 verdichtet werden.

---

[1]) Diese Reaction lässt das Antimon noch in einer Lösung erkennen, welche in 20000 bis 30000 Th. 1 Th. des Metalles enthält. Gegenwart von Zinn oder von Arsen hindert die Reaction nicht (R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 444).

[2]) Jacquelain: *C. r.* **16** (1843), 31.

[3]) Dupasquier: *C. r.* **14** (1842), 514.

[4]) Fleitmann: *Ann.* **77** (1850), 126.

22. Im Oxydationsfeuer mit Cobaltonitrat erhitzt, geben die Oxyde des Antimons ein bläulich-grünes, matt aussehendes Product.

23*. Nach dem Bunsen'schen Verfahren erhält man sehr charakteristische Beschläge von Metall, Oxyd, Jodid und Sulfid.

Während der Reduction ist die Spitze der Flamme grünlich gefärbt; ein Geruch macht sich nicht bemerkbar (vergl. beim Arsen § 1182, Nr. 24).

Der Metallbeschlag ist schwarz, bisweilen matt, bisweilen glänzend.

Der Oxydbeschlag ist weiss; mit neutralem Silbernitrat befeuchtet und dann mit Ammoniak angehaucht, giebt er einen schwarzen Fleck (siehe Nr. 13).

Bei Einwirkung von Jodwasserstoff giebt er orangerothes, dem Sulfide gleichendes Jodid; feuchtes Anhauchen bringt ihn zum Verschwinden; er erscheint aber beim Trocknen wieder. Ammoniak bringt ihn ebenfalls zum Verschwinden, und zwar dauernd.

Der Sulfidbeschlag ist orange; er verschwindet, aber schwierig, bei längerem Behandeln mit Ammoniumsulfid; unter dem Einflusse der Luft erscheint er wieder (siehe die Tabelle Bd. I, S. 184).

24. Antimonioverbindungen — namentlich Antimoniochlorid — färben die nichtleuchtende Bunsenflamme bläulich.

Eigenschaften der Antimoniisalze.

1160. 1. Die Antimoniisalze sind farblos; die wichtigste Antimoniiverbindung ist das Chlorid, $SbCl_5$. Beim Erhitzen zerfällt das Antimoniichlorid theilweise in Antimoniochlorid und Chlor.

2. Mit Wasser behandelt, giebt das Chlorid verschiedene Oxychloride oder auch Antimonsäuren je nach der Temperatur und Menge des angewandten Wassers:

$$SbCl_5 + H_2O \text{ (Temp. } 0^0) = SbOCl_3 + 2\,HCl,$$
$$SbCl_5 + 2\,H_2O = SbO_2Cl + 4\,HCl,$$
$$SbCl_5 + 4\,H_2O = H_3SbO_4 + 5\,HCl,$$
$$2\,SbCl_5 + 9\,H_2O = H_4Sb_2O_7 \cdot 2\,H_2O + 10\,HCl.$$

3*. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Antimoniilösung erhält man einen flockigen, orangegelben Niederschlag, welcher fast genau so aussieht, wie das Antimoniosulfid; er ist aber das Antimoniisulfid, Sb_2S_5, welches besonders rein aus einer weinsäurehaltigen Lösung von $SbCl_5$ ausfällt:

$$2\,SbCl_5 + 5\,H_2S = Sb_2S_5 + 10\,HCl.$$

Enthält die Lösung freie Salzsäure, so sind dem Antimoniisulfide Antimoniosulfid und Schwefel beigemischt; diese Erscheinung erklärt sich durch die Einwirkung der Salzsäure auf das Antimoniisulfid (siehe unten)[1]).

[1]) Otto Bosek hat das Sulfid Sb_2S_4 erhalten (*J. of the ch. Soc.* **67** (1895), S. 515). Siehe auch B. Brauner: daselbst S. 527.

Das Antimoniisulfid ist in den Alkalisulfiden unter Bildung von Sulfoantimoniaten leicht löslich:

$$Sb_2S_5 + 3\,Am_2S = 2\,Am_3SbS_4.$$

Es ist ferner leicht löslich in den Alkalihydraten:

$$4\,Sb_2S_5 + 18\,KOH = 3\,KSbO_3 + 5\,K_3SbS_4 + 9\,H_2O,$$

löslich auch in gewissen Mengen von Ammoniak, besonders beim Erwärmen, ferner in Natrium- oder Kaliumcarbonatlösungen, aber sehr wenig löslich in kaltem Ammoniumsesquicarbonat. Das reine Antimoniisulfid ist in Weinsäure unlöslich (vergl. § 1159 Nr. 4).

Concentrirte Salzsäure löst es; es entstehen Antimoniochlorid, Schwefelwasserstoff und ungelöst bleibender Schwefel (vergl. § 1159, Nr. 4):

$$Sb_2S_5 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S + 2\,S.$$

Die Sulfoantimoniate[1]) werden durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, zersetzt unter Abscheidung von Antimoniisulfid (Goldschwefel).

4. Alkalisulfide bewirken wie Schwefelwasserstoff einen Niederschlag von Antimoniisulfid.

5. Ammoniak giebt einen weissen Niederschlag von Antimonsäure, in einem sehr grossen Ueberschusse des Reagens löslich.

6. Kalihydrat giebt denselben weissen Niederschlag, in einem Ueberschusse ziemlich schwer löslich. Auch Natronhydrat giebt denselben Niederschlag, welcher im Ueberschusse dieses Reagens noch schwerer löslich ist als in Kalihydrat.

7. Die gleichen Niederschläge werden von den Carbonaten der fixen Alkalien gebildet; es entweicht Kohlensäure.

8. Ebenso verhält sich Ammoniumcarbonat.

— Die Antimoniisalze in saurer Lösung sind schwache Oxydationsmittel. Die einzige Reaction, welche diese Eigenschaft deutlich zur Erscheinung bringt, ist die folgende.

9*. Das Antimoniichlorid wird durch Behandeln mit Kaliumjodid reducirt unter Ausscheidung von Jod (vergl. § 1159, Nr. 14):

$$SbCl_5 + 2\,KJ = SbCl_3 + 2\,KCl + J_2.$$

10. Gegen Zink, Cadmium, Zinn, Eisen und Aluminium, sowie im Marsh'schen Apparate verhalten sich die Antimoniiverbindungen wie die Antimonioverbindungen (siehe § 1159, Nr. 15 bis 18).

11. Auf trockenem Wege behandelt, verhalten sich die Antimoniiverbindungen wie alle Antimonverbindungen (siehe § 1159, Nr. 19 bis 24).

Bestimmung des Antimons.

Für eine Antimon-Bestimmung muss das Antimon als Antimonio- oder als Antimonii-Verbindung gelöst sein. Die Unterscheidung dieser beiden Gruppen von Verbindungen ist für das Antimon weniger wichtig, als für

[1]) Das wichtigste Sulfoantimoniat ist das Schlippe'sche Salz, Natriumsulfoantimoniat, Na_3SbS_4, $9H_2O$.

andere Metalle; die Bestimmungsverfahren durch Wägung sind fast unterschiedslos auf die Antimonio- wie auf die Antimonii-Verbindungen anwendbar. Wir führen daher für diese Verfahren nicht die Theilung ein, welche wir z. B. für Eisen und für Zinn angewandt haben.

A. Durch Wägung.

1161. I. **Durch Schwefelwasserstoff.** Die schwach salzsaure Lösung wird in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht; dann setzt man Weinsäure hinzu, ohne welche das Sulfid etwas Chlorid mitreissen (vergl. § 1160, Nr. 3) und daher ein Fehler entstehen würde.

Auf den Kolben setzt man einen doppelt durchbohrten Stopfen, durch welchen das Einleitungsrohr in die Flüssigkeit taucht und ein anderes, kurz unter dem Stopfen abgeschnittenes, gebogenes Ableitungsrohr mit einem kleinen, Wasser enthaltenden Waschapparat (Volhard'sche Vorlage) in Verbindung steht.

Fig. 185.

Ist der Apparat zusammengestellt, so leitet man Schwefelwasserstoff ein; wenn die Flüssigkeit gesättigt ist, erhitzt man sie zum Kochen und erhält sie darin, ohne die Gaszuführung zu unterbrechen, bis sich der Niederschlag, welcher allmählich körnig wird, in seinem Aussehen nicht mehr verändert und gut absetzt.

Man lässt jetzt etwas abkühlen und treibt den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure oder Luft aus.

Die Flüssigkeit der Vorlage, in welcher Spuren von etwa verflüchtigtem Antimoniochlorid aufgefangen sind, wird mit dem Inhalte des Kolbens vereinigt.

Das gefällte Sulfid kann in verschiedener Weise zur Bestimmung des Antimons benutzt werden. Die gebräuchlichsten[1]) sind:

1162. 1. *Durch Wägung als Antimoniosulfid.* Der Niederschlag wird in einem mit Asbest oder Glaswolle beschickten und tarirten Filterrohre (Fig. 185)[2]) gesammelt; nachdem er mit Wasser, dann mit Alkohol und etwa auch Aether ausgewaschen ist, verbindet man den oberen Theil des Rohres mit einem Apparate, welcher reine und trockene Kohlensäure liefert; man leitet das Gas einige Zeit kalt durch das Rohr, bis die Luft verdrängt ist, und erwärmt allmählich und mässig den Theil des Rohres, welcher den Niederschlag enthält, bis dieser schwarz geworden ist und keinen Schwefel mehr abgiebt, wenn er diesen als Beimengung enthielt, was bei Antimoniiverbindungen stets der Fall ist (vergl. § 1160, Nr. 3).

---

[1]) Beilstein und v. Blaise (*Bull. de l'Acad. de St.-Pétersbg.* N. S. **1** (1889), 209) schlagen noch eine Behandlungsform vor, nämlich Oxydation des Sulfides mit Natronhydrat und Wasserstoffsuperoxyd, zwecks Antimonbestimmung als $NaSbO_3$.

[2]) An Stelle des Filtrirrohres lässt sich auch ein Gooch-Tiegel (vergl. Bd. I, S. 45) gut verwenden. Zur weiteren Behandlung des Sulfides wird der Tiegel am einfachsten mit einem durchlochten Deckel bedeckt, durch welchen genau wie bei einem Rose-Tiegel das Gas — hier Kohlensäure — mittels des bekannten Einleitungsrohres eingeführt werden kann, während der Tiegel erhitzt wird. (A. Westphal.)

Man lässt dann im Kohlensäurestrome erkalten, nimmt das Filtrirrohr ab, vertreibt die in ihm enthaltene Kohlensäure durch Luft und wägt.

1163. 2. *Durch Wägung als Oxyd*[1]). Das auf einem gewöhnlichen Filter gesammelte Sulfid wird nach dem Trocknen möglichst vollständig vom Filter abgenommen; man verascht die Theile des Filters, an welchen Partikel des Niederschlages haften geblieben sind[2]) und vereinigt Asche und Niederschlag in einem ziemlich grossen tarirten Porzellantiegel. Denselben bedeckt man dann mit einem Uhrglase und lässt, indem man dieses lüftet, auf das Sulfid direct — oder bei Anwendung eines durchlochten Uhrglases auf letzteres — erst ganz wenig concentrirte Salpetersäure (1,4 sp. G.), später rauchende Salpetersäure tropfen — was man sehr leicht und bequem mittels einer Glasröhre mit enger Ausflussöffnung bewerkstelligen kann, nachdem man die Röhre in die Säure eingetaucht und sodann, mit dem Zeigefinger verschlossen, wieder herausgezogen hat. (Es empfiehlt sich sehr, nach Jannasch[3]), den Tiegel mit dem Sulfid neben einem die rauchende Säure enthaltenden Schälchen unter einem Becherglas stehen zu lassen, bis der Tiegelinhalt weiss ist.) Nun erwärmt man auf einem Wasserbade, bis der Schwefel vollständig oxydirt ist, dampft zur Trockne und erhitzt mit einem gewöhnlichen Brenner auf Rothgluth. Man erhält so das Oxyd Sb_2O_4, welches man wägt.

Ein Glühen bei zu hoher Temperatur kann zu Verlusten führen, indem eine theilweise Reduction des Productes zu flüchtigem Sb_4O_6 stattfindet. Diese Reduction tritt besonders leicht ein, wenn man das Product einer Berührung mit den Flammengasen aussetzt; vermeidet man eine solche, z. B. in der Art, dass man das Glühen in einem Rose'schen Tiegel unter Zuleitung von Luft ausführt, so fallen die Resultate genau aus[4]).

Da der freie Schwefel durch Salpetersäure nur schwer oxydirt wird, so thut man gut, wenn dem Sulfidniederschlage erhebliche Mengen freien Schwefels beigemischt sind, diesen durch successive Waschungen mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder Alkohol zu entfernen.

Die Ueberführung des Antimonsulfides in Oxyd kann auch auf trockenem Wege geschehen. Man befreit den Niederschlag, um einer möglichen Explosion vorzubeugen, von überschüssigem Schwefel, wie eben angegeben ist, mischt ihn in einem tarirten Porzellantiegel mit der etwa 40fachen Menge seines Gewichtes an reinem, am besten gelbem Mercurioxyd, und erwärmt langsam, gemäss dem Fortschreiten der Reaction, welches sich durch das Entweichen der Quecksilberdämpfe, gegen welche man sich sorgfältig schützen muss, zeigt. Ist alles Mercurioxyd verschwunden, so erhitzt man auf Rothgluth, lässt erkalten und wägt.

[1]) Bunsen: *Ann.* **106** (1858), 1, u. **192** (1878), 316.

[2]) Man kann auch diese Partikel in Ammoniumsulfid lösen, die Lösung im Tiegel auffangen, das Ammoniumsulfid durch Abdampfen vertreiben und mit dem Rückstande den Hauptniederschlag vereinigen (Muck: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 600).

[3]) Jannasch: *Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse*, S. 146.

[4]) O. Brunck: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 171.

Es ist durchaus erforderlich, sich davon zu überzeugen, ob das angewandte Mercurioxyd ohne Rückstand flüchtig ist. Ist das nicht der Fall, so muss man den Rückstand bestimmen, welchen eine gewogene Menge des Oxydes hinterlässt, für die Antimonoxyd-Bestimmung eine ebenfalls gewogene Menge Mercurioxyd anwenden und das Gewicht des hieraus erhaltenen Rückstandes berücksichtigen.

1164. 3. *Indirect.* Wir haben oben (§ 1159, Nr. 4, u. § 1160, Nr. 3) gesehen, dass Antimoniosulfid, ebenso wie Antimoniisulfid, mit Salzsäure behandelt, immer 3 Moleküle Schwefelwasserstoff auf 2 Atome Antimon liefert.

Um diese Thatsache zur Bestimmung des Antimons zu verwerthen, bringt man den noch feuchten Niederschlag mit dem Filter in einen Kolben, digerirt ihn mit Salzsäure und bestimmt den frei werdenden Schwefelwasserstoff[1]) (siehe die Bestimmung des Schwefels in Sulfiden).

— Von diesen drei Bestimmungsverfahren verdient das erste den Vorzug.

1165. II. **Durch Cadmium, Zinn oder Eisen**[2]). Das Antimon kann aus seinen sauren Chloridlösungen durch Cadmium oder durch Zinn unter denselben Bedingungen wie das Zinn durch Cadmium (siehe § 1141) genau gefällt werden. Es kann ferner, ebenso wie das Zinn, als Metall auf einem tarirten Filter gewogen oder, nachdem es mit Salpetersäure behandelt ist, durch Glühen in das Oxyd Sb_2O_4 umgewandelt werden.

Die Fällung kann auch durch Eisen[3]) geschehen; es hält aber schwer, ein für diesen Zweck genügend reines Eisen zu erhalten, und die Fällung vollzieht sich weniger leicht als durch die anderen Metalle (siehe Scheidung von Zinn und Antimon, § 1262).

1166. III. **Durch Elektrolyse in Sulfidlösung**[4]). Die das Antimon enthaltende Lösung wird so genau wie möglich neutralisirt und dann mit einem Ueberschusse von Natriumsulfid versetzt; zu dieser Lösung, welche durch die Gegenwart von Polysulfiden mehr oder weniger gelb gefärbt ist, setzt man 50 bis 75 cc einer 20%igen Natriumsulfit-Lösung (Na_2SO_3, $7H_2O$); nun erwärmt man. Das Sulfit bildet mit dem überschüssigen Schwefel Hyposulfit und die Flüssigkeit wird entfärbt.

Nach dem Erkalten elektrolysirt man mit einem Strome von 0,2 Ampère. Das abgeschiedene Antimon haftet gut, wenn sein Gewicht nicht grösser als 0,2 gr ist; es kann bei unterbrochenem Strome ausgewaschen werden.

---

[1]) Schneider: *Pogg. Ann.* **110** (1860), 634.

[2]) Dieses von Gay-Lussac stammende Verfahren ist von A. W. Clasen näher untersucht: *J. prakt. Ch.* **92** (1864), 477. Siehe auch Carnot: *C. r.* **114** (1892), 587, und Mangin: ibid. **119** (1894), 224.

[3]) Tookey: *J. prakt. Ch.* **88** (1863), 435; A. W. Clasen: l. cit.; Attfield: *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 107.

[4]) A. Classen: op. cit. S. 98, dasselbe 4. Aufl. (1897), S. 190ff.; Ad. Lecrenier: *Ch.-Z.* **13** (1889), 1218; H. Ost: *Z. angew. Ch.* **1897**, 325; J. Riban: op. cit. S. 131; H. Ost und W. Klapproth: *Z. angew. Ch.* **1900**, 827.

Ammoniumsulfid eignet sich für die elektrolytische Bestimmung des Antimons weniger gut, als die Sulfide der fixen Alkalien.

1167. IV. **Indirect durch Goldchlorid**[1]). Ist das Antimon nur als Antimoniochlorid in der Lösung vorhanden, so kann man es bestimmen, indem man der Lösung Aurichlorid oder besser Aurinatriumchlorid zusetzt, ziemlich lange bei mässiger Wärme digeriren lässt und das gefällte Gold wägt. Zum Auswaschen muss man anfangs Wasser, welches stark mit Salzsäure angesäuert ist, anwenden.

B. Durch Titrimetrie.

1. Verfahren, welche auf Antimoniiverbindungen anwendbar sind.

1168. I. **Durch Kaliumjodid**[2]). Man bringt die Antimoniiverbindung mit einem Ueberschusse von reinem Kaliumjodid (vergl. § 1160, Nr. 9) und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure in einen kleinen Destillirapparat, welcher mit einer Kaliumjodid enthaltenden Vorlage verbunden ist.

Nachdem man sich vom guten Schlusse der Verbindungsstellen überzeugt hat, erwärmt man allmählich zum Sieden und unterhält diese Temperatur, bis alles frei gewordene Jod überdestillirt ist. Man nimmt nun den Apparat aus einander, spült den Kühler ab und bestimmt, nachdem man das Waschwasser mit dem Inhalte der Vorlage vereinigt hat, das Jod mit Natriumhyposulfit, unter Anwendung von Stärke als Indicator (siehe § 1416).

Man kann das Austreiben des Jods durch Zuleiten eines Stromes von Wasserdampf befördern[3]) (siehe § 587, Bd. I, S. 459 u. 460).

Nach Weller[4]) wird das Resultat selbst durch eine vierfach grössere Menge Kaliumjodid, als nöthig, sowie durch Stannichlorid nicht beeinträchtigt.

1169. II. **Durch Stannochlorid**[5]). Stannochlorid reducirt Antimoniichlorid zu Antimoniochlorid:

$$2\,SbCl_5 + Sn_2Cl_4 = 2\,SbCl_3 + 2\,SnCl_4;$$

es fehlt aber jede Endreaction.

Diese Schwierigkeit lässt sich umgehen, indem man zu der stark mit Salzsäure angesäuerten und heissen Lösung ein abgemessenes Volumen

---

[1]) H. Rose: *Pogg. Ann.* **77** (1849), 110; A. Levol: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **1** (1841), 504.

[2]) A. Weller: *Ann.* **213** (1882), 364; E. F. Herroun: *Ch. N.* **45** (1882), 101; G. von Knorre: *Z. angew. Ch.* **1888**, 155.

[3]) Die Anwendung eines Stromes von Wasserdampf ist um so mehr zu empfehlen, als freies Jod, wenn es in einem grossen Ueberschusse von Kaliumjodid gelöst ist, aus dieser Lösung durch Abdampfen nur sehr schwierig vollständig verflüchtigt werden kann.

[4]) l. cit.

[5]) F. Jean: *Bull. Soc. ch.* [3] **9** (1893), 257; siehe auch Kessler: *Pogg. Ann.* **113** (1861), 145, und G. von Knorre: l. cit.

einer titrirten Cuprilösung setzt; diese ertheilt dem Gemische eine intensiv grünlichgelbe Farbe (siehe § 918).

Da Antimoniichlorid in Gegenwart von Cuprochlorid nicht existiren kann, bildet sich dieses erst nach vollständiger Reduction des ersteren, und das Volumen Stannochlorid, welches zur vollständigen Entfärbung des Gemisches erforderlich ist, entspricht der Summe von Antimon und Kupfer. Zieht man die diesem letzteren entsprechende Menge ab, so erhält man daher die Menge, welche dem Antimon entspricht.

Die Cuprilösung kann man direct mit reinem krystallisirtem Cuprisulfat ($CuSO_4$, $5H_2O$) bereiten; der Titer der Stannolösung wird gestellt, indem man sie auf ein abgemessenes Volumen der Cuprilösung einwirken lässt (siehe § 918).

1170. III. **Indirect**[1]). Das durch Fällung erhaltene Sulfid wird mit Salzsäure behandelt und der entwickelte Schwefelwasserstoff durch eins der später beschriebenen Verfahren titrimetrisch bestimmt (vgl. § 1164).

2. Verfahren, welche auf Antimonioverbindungen anwendbar sind.

1171. I. **Durch Jod**[2]). In alkalischer Lösung führt Jod die Antimonioverbindungen in Antimoniiverbindungen über. Um das Antimon in Gegenwart von alkalischen Stoffen in Lösung zu erhalten, muss man, wie beim Zinn (siehe § 1145), ein Tartrat anwenden.

Man setzt zu der möglichst schwach sauren Antimoniolösung Seignette-Salz, dann einen Ueberschuss von Kalium- oder Natrium-Bicarbonat. Ist die Menge des zugesetzten Tartrates ausreichend, so bleibt die Mischung klar. Man giebt nun etwas Stärkelösung hinzu und lässt eine titrirte Jodlösung einfliessen, bis die blaue Farbe der Jodstärke einige Secunden bestehen bleibt:

$$Sb_4O_6 + 8\,KHCO_3 + 4\,J_2 = 2\,Sb_2O_5 + 8\,KJ + 8\,CO_2 + 4\,H_2O.$$

1172. **Bereitung der Jodlösung.** Wir werden später (vergl. Jodometrie, §§ 1416 ff.) eingehend die Bereitung titrirter Jodlösungen besprechen; in diesem Falle kann es aber werthvoll sein, wenn man sich eines bekannten Gewichtes von reinem, wasserfreiem Brechweinstein, wie er durch Trocknen bei 100° erhalten wird, bedient. Dieses Salz entspricht dann der Formel $K(SbO)C_4H_4O_6$ (M.-G. 322,23; N.-G. 161,115 gr) und reagirt mit Jod in alkalischer Lösung nach folgender Gleichung:

$$2\,K(SbO)C_4H_4O_6 + 2\,J_2 + 6\,NaHCO_3 = Sb_2O_5 + 2\,KNaC_4H_4O_6 + 4\,NaJ + 3\,H_2O + 6\,CO_2.$$

---

[1]) R. Schneider: *Pogg. Ann.* **110** (1860), 634.

[2]) Györy (*Z. anal. Ch.* **32** (1893), 415) wendet statt dessen Kaliumbromat und Salzsäure an: $3\,Sb_4O_6 + 4\,KBrO_3 + 4\,HCl = 6\,Sb_2O_5 + 4\,KCl + 4\,HBr$. Das aus dem ersten überschüssigen Tropfen Bromatlösung und vorhandenem Bromwasserstoff entstehende Brom entfärbt die durch Methylorange als Indicator rosa gefärbte Lösung. Genau so titrirt derselbe Verfasser arsenige Säure (vergl. § 1192).

Nach H. Gruener[1]) kann man eine zehntelnormale Brechweinsteinlösung ziemlich lange, ohne dass sie oxydirt wird, aufbewahren, wenn man auf je 1 Liter derselben 20 bis 30 gr Weinsäure und 1 cc Salzsäure zugesetzt hat.

1173. II. **Durch Kaliumpermanganat**[2]). Die Chloridlösung wird stark mit Salzsäure angesäuert ($^1/_6$ des Volumens an Säure von 1,12 sp. G.); in dieselbe lässt man eine titrirte Lösung von Permanganat fliessen, bis die Rothfärbung, wenn auch nur kurze Zeit, bestehen bleibt:

$$5\,SbCl_3 + 16\,HCl + K_2Mn_2O_8 = 5\,SbCl_5 + 2\,KCl + Mn_2Cl_4 + 8\,H_2O.$$

1174. Bereitung der Permanganatlösung. Die gewöhnlich zur Bestimmung des Calciums (§ 464) und des Eisens (§ 597) benutzten Lösungen sind für die Bestimmung des Antimons zu concentrirt. Für letztere benutzt man eine Lösung, welche in 1 Liter 1,5 gr Permanganat enthält. Zur Titerstellung bedient man sich eines der früher (§§ 469 ff.) angegebenen Mittel oder einer bekannten Menge von Brechweinstein (siehe oben, § 1173). Die Gegenwart der kleinen Menge von Weinsäure, welche unter der Einwirkung von Salzsäure auf den Brechweinstein entsteht, ist ohne Belang.

1175. III. **Durch Kaliumdichromat**[3]). Dieses Verfahren, welches ebenfalls von dem Autor des vorigen Verfahrens stammt, wird angewandt, indem man zu der sauren Antimoniolösung (siehe § 1173) einen Ueberschuss einer titrirten Lösung von Dichromat (oder Chromat) fliessen lässt und dann den Ueberschuss mittels einer Ferrolösung durch Tüpfelprobe mit Kaliumferricyanid als Indicator (siehe §§ 527 ff.) bestimmt:

$$3\,SbCl_3 + K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 3\,SbCl_5 + 2\,KCl + Cr_2Cl_6 + 7\,H_2O \text{ und}$$

$$3\,Fe_2Cl_4 + K_2Cr_2O_7 + 14\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,KCl + Cr_2Cl_6 + 7\,H_2O.$$

Die Beziehung zwischen beiden Lösungen wird durch einen besonderen Versuch unter den früher angegebenen Umständen bestimmt, d. h. in der Art, dass man die Ferrolösung in ein bekanntes Volumen (z. B. 10 cc) der mit Salzsäure angesäuerten Chromatlösung fliessen lässt, bis der Tüpfelversuch durch eine sehr schwache blaue Färbung angiebt, dass Ferrosalz vorherrscht.

— Das Permanganatverfahren ist einfacher und ebenso genau.

1176. IV. **Indirect**[4]). Das Antimon wird nach § 1164 bestimmt. J. Hanus[5]) behandelt das Sulfid mit Ferrisulfat und Schwefelsäure; das gebildete Ferrosalz titrirt er sodann mittels Permanganat.

---

[1]) *Sill. Am. J.* [3] **46** (1893), 206.

[2]) F. Kessler: *Pogg. Ann.* **95** (1855), 204 u. **118** (1863), 17; A. Guyard: *Bull. Soc. ch.* **6** (1864), 92.

[3]) Kessler: l. cit.

[4]) Causse (*C. r.* **125** (1897), 1100) titrirt indirect Antimoniooxyd, indem er das durch Antimonioverbindungen aus Jodsäure (nach: $5\,Sb_4O_6 + 8\,HJO_3 = 10\,Sb_2O_5 + 4\,J_2 + 4\,H_2O$) in dem in § 1168 beschriebenen Apparate frei gemachte Jod mit Natriumhyposulfit bestimmt.

[5]) *Z. anorg. Ch.* **17** (1898), 111.

C. Durch Colorimetrie.

1177. Um sehr geringe Mengen von Antimon zu bestimmen, kann man in der Art verfahren, dass man die Färbung, welche man durch Behandeln der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff erhält, mit den unter möglichst gleichen Bedingungen in Lösungen mit bekannten Antimongehalten durch Schwefelwasserstoff hervorgerufenen Färbungen vergleicht[1]).

Man kann auch colorimetrische Titrirung (§ 223) mittels einer titrirten Lösung von Brechweinstein, welche man nach der directen Methode (siehe § 1172) bereitet, anwenden.

Umformungsverfahren.

Metall.

1178. Es ist kein Mittel zu einer directen genauen Umformung des Antimons in eine Antimonioverbindung bekannt, mit Ausnahme vielleicht einer Behandlung des fein vertheilten Metalles mit Ferrichlorid. Man verwandelt es in Antimoniichlorid, wenn man es in einem Chlorstrome erhitzt und das Product in verdünnter Salzsäure auffängt, oder indem man das Metall mit Königswasser oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat oder Kaliumpermanganat behandelt.

Antimonioverbindungen.

1179. Um aus einer Antimonioverbindung das Metall zu gewinnen, behandelt man sie mit Cadmium (siehe § 1165). Um eine Antimonioverbindung in eine Antimoniiverbindung umzuwandeln, behandelt man sie mit Chlor oder, was schliesslich auf dasselbe hinauskommt, mit Salzsäure und Kaliumchlorat oder Kaliumpermanganat. Letzteres hat den Vorzug, dass man an der Färbung der Flüssigkeit genau erkennen kann, wann die Umformung vollständig ist, vorausgesetzt, dass ein genügender Ueberschuss von Säure vorhanden ist.

Antimoniiverbindungen.

1180. Man kann aus den Antimoniiverbindungen, ebenso wie aus den Antimonioverbindungen, das Metall durch Cadmium erhalten. Es sind nur zwei Reductionsmittel bekannt, durch welche Antimoniiverbindungen direct in Antimonioverbindungen genau übergeführt werden können: die Jodwasserstoffsäure (siehe § 1168), statt welcher man auch Kaliumjodid in Gegenwart von Weinsäure und Schwefelsäure anwenden kann[2]), und die schweflige Säure[3]). Ferner erhält man Antimoniochlorid, wenn man die Antimoniiverbindung als Sulfid fällt und dieses mit Salzsäure behandelt (vergl. § 1160, Nr. 3).

---

[1]) Et. Olivier: nicht veröffentlichte, im Laboratorium von Professor De Koninck ausgeführte Versuche.

[2]) F. A. Gooch und H. Gruener: *Sill. Am. J.* [3] **42** (1891), 213.

[3]) O. C. Beek und H. Fischer: *Ch. N.* **80** (1899), 259.

Arsen.[1])

Eigenschaften des Arsens.

1181. 1*. Im Handel kommt das Arsen als Mineralspecies (Scherbencobalt, Fliegenstein) und auch als metallurgisches Product in Form krystallinischer Massen vor; in diesem Zustande ist es grau, besitzt Metallglanz und das sp. G. 5,7, ist spröde und daher leicht pulverisirbar, während eine andere, z. B. durch Zersetzung von Arsenwasserstoff in der Hitze gewonnene Modification amorph, schwarz, fast glanzlos und specifisch leichter (4,7) ist. Beim Erhitzen unter Luftabschluss verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, bei verhältnissmässig niedriger Temperatur[2]) (450° C.) unter Bildung eines farblosen, bei plötzlicher Abkühlung jedoch scheinbar citronengelbe Färbung annehmenden Dampfes von intensivem Knoblauchgeruch, welcher für Arsen charakteristisch ist[3]). Die gelbe Färbung rührt von durch die Abkühlung bewirkter Ausscheidung kleinster, gelber Arsenkrystalle her, welche eine interessante allotrope Modification des Arsens darstellen. Im zugeschmolzenen starken Glasrohr auf dunkle Rothgluth erhitzt, schmilzt Arsen unter dem Druck des eigenen Dampfes und erstarrt beim Abkühlen zu stahlblauen Krystallen.

2*. Arsen oxydirt sich langsam schon beim Liegen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in feuchter Luft unter Bildung von Arsenooxyd As_4O_6. Im offenen Rohre erhitzt, verbrennt das Arsen mit blassblauer Flamme und dem knoblauchartigem Geruch zu Arsenooxyd, welches sich an den kalten Theilen des Apparates zu kleinen, farblosen, regulären Octaedern mit ausgesprochenem Diamantglanze verdichtet.

3. Salzsäure ist auf das Arsen von sehr geringem Einfluss, ebenso verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure dagegen verwandelt es unter Entwickelung von Schwefeldioxyd in Arsenooxyd bez. arsenige Säure:

$$As_4 + 6\,H_2SO_4 = As_4O_6 + 6\,SO_2 + 6\,H_2O,$$
$$As_4O_6 + 6\,H_2O = 4\,H_3AsO_3.$$

[1]) Nach Fittica (*Ch.-Z.* **24** (1900), 483 und 561) ist Arsen kein Element, sondern eine Verbindung von Phosphor, Stickstoff und Sauerstoff PN_2O (vergl. S. 155, Fussnote 3), welche durch Einwirkung von Bor in das Fittica'sche Antimon $P_2N_2O_2$ übergeführt werden kann (vergl. *Ch.-Z.* **25** (1901), 41):

$$2\,PN_2O + 2\,B = P_2N_2O_2 + 2\,BN.$$

Hierzu vergl. auch Winkler: *B.* **33** (1900), 1693; E. Noelting u. W. Feuerstein: *B.* **33** (1900), 2684; A. C. Christomanos: *Ch.-Z.* **24** (1900), 943.

[2]) Ueber die Sublimation des Arsens siehe J. W. Retgers: *Z. anorg. Ch.* **4** (1893), 403, und **6** (1894), 317, ebenso die übrigen von demselben citirten Abhandlungen. Ferner J. Mc. Leod: *Ch. N.* **70** (1894), 139.

[3]) Arsen und seine Verbindungen, namentlich die gasförmigen und flüchtigen Verbindungen (AsH_3, As_4O_6) sind sehr giftig. Man arbeite daher mit nicht zu grossen Mengen und unter einem Abzuge!

Salpetersäure löst das Arsen, indem sie es, je nach Concentration und Temperatur, in Arsenooxyd oder in Arsensäure H_3AsO_4 überführt. Königswasser, Salzsäure mit Kaliumchlorat und ähnliche Oxydationsgemische, auch schmelzende Nitrate, oxydiren es zu Arsensäure. Von schmelzenden Alkalihydraten wird es unter Wasserstoffentwickelung nur zu Arseniten oxydirt. Lässt man die Salpetersäure in Gegenwart von Zinn einwirken, so entsteht Metastanniarsenat, welches in Salpetersäure unlöslich ist (vergl. die analoge Eigenschaft des Phosphors in den Phosphiden).

4. In alkalischen Lösungen der Alkalihypochlorite ist das Arsen löslich (vergl. § 1158, Nr. 5).

5. Wenn auch das Arsen im analytischen Sinne unter die Metalle eingereiht wird, so hat es doch einen ausgesprochen metalloidischen Charakter (siehe § 294). Dieser tritt auch in den arsenreichen Arseniden des Nickels, Cobalts und Eisens, welche sowohl als Mineralien (z. B. Weissnickelkies, Speiscobalt, Arsenkies) wie auch als Zwischenproducte (Speise) bei der hüttenmännischen Gewinnung der beiden ersteren Metalle vorkommen, hervor. Naturgemäss tritt er mit Abnahme des Arsengehaltes immer mehr zurück und er äussert sich dann, dem Phosphor ähnlich, dadurch, dass er die Metalle hart und spröde macht; Beispiele sind das Bleiarsenid, welches künstlich zur Bereitung von Schrot dargestellt wird, der sog. Kupferglimmer u. a. m. In sehr kleinen Mengen findet man das Arsen ferner in manchen Handelssorten von Eisen, Kupfer, Zink, Zinn.

Die meisten Arsenide, namentlich die erwähnten Mineralien, die Speise, das Schrotmetall, der Kupferglimmer, sind in Salzsäure oder Schwefelsäure nicht löslich. Arsenhaltiges Zink und Zinn werden von diesen Säuren unter Entwickelung von Arsenwasserstoff neben Wasserstoff gelöst. Ueber das Verhalten arsenhaltiger Eisensorten gegen die beiden Säuren ist Genaues nicht bekannt. Bei der Analyse wird man gut thun, sie, ebenso wie die erstgenannten unlöslichen Arsenide, durch Salpetersäure oder oxydirende Säuregemische in Lösung überzuführen.

6. Mit Metalloiden bildet das Arsen, wie das Antimon, zwei Reihen von Verbindungen, welche den Anhydriden As_4O_6 und As_2O_5 entsprechen.

Eigenschaften der Arsenoverbindungen.

1182. 1. Die wichtigsten Arsenoverbindungen sind das Arsenooxyd — welches in verschiedenen Modificationen (krystallisirt und amorph) fast gleichmässig häufig vorliegt — und die entsprechenden Salze, die Arsenite. Diese sind, sofern sie nicht ein färbendes Metall enthalten, farblos.

2. Arsenooxyd ist in Wasser, besonders in warmem Wasser, etwas löslich, jedoch sind die Angaben darüber ausserordentlich schwankend

(z. B. für die amorphe Modification und siedendes Wasser von 1:9,33 bis 1:21); diese Lösung schmeckt metallisch, reagirt schwach sauer und kann als Lösung von arseniger Säure H_3AsO_3 in Wasser angesehen werden, welche mit Basen Salze[1]) bildet, z. B. mit Kalkwasser den weissen Niederschlag von Calciumarsenit, mit Magnesia einen ebensolchen von Magnesiumarsenit liefert:

$$2\,H_3AsO_3 + 3\,Ca(OH)_2 = Ca_3(AsO_3)_2 + 6\,H_2O,$$
$$2\,H_3AsO_3 + 3\,MgO = Mg_3(AsO_3)_2 + 3\,H_2O.$$

Die Alkaliarsenite — durch Lösen von Arsenooxyd in Alkalihydraten leicht erhältlich — sind ebenfalls in Wasser, die übrigen Arsenite in Säuren löslich. In verdünnten Säuren ist Arsenooxyd etwas leichter löslich als in Wasser.

3. In verdünnter Salzsäure löst sich Arsenooxyd unverändert auf, durch concentrirte heisse Salzsäure wird es in der Hitze nur theilweise in Arsenochlorid verwandelt; der grösste Theil des Arsenooxydes scheidet sich beim Abkühlen dieser Lösung als solches wieder aus. Das Arsenochlorid ist sehr flüchtig; erhitzt man Arsenoverbindungen, welche in Salzsäure löslich sind, mit einem grossen Ueberschusse dieser Säure, so kann man alles Arsen überdestilliren (vergl. § 1183, Nr. 3). F. C. Schneider hat diese Eigenschaft zur Aufsuchung des Arsens in Vergiftungsfällen benutzt[2]), und Fyfe hat fast gleichzeitig dasselbe Verfahren beschrieben[3]).

4*. Schwefelwasserstoff fällt in reinem Wasser gelöstes Arsenooxyd nicht, sondern färbt nur die Lösung gelb unter Bildung von colloidalem Arsenosulfid, welches auf Zusatz einer Säure oder eines neutralen Alkalisalzes zu dieser Lösung in die unlösliche Modification übergeht, d. h. nun sogleich als lebhaft gelbes, flockiges Arsenosulfid As_2S_3 ausfällt:

$$As_4O_6 + 6\,H_2S = 2\,As_2S_3 + 6\,H_2O.$$

Diese Wirkung der Säuren und Salze ist noch nicht völlig aufgeklärt; wir haben ähnliche Erscheinungen erwähnt, z. B. diejenige, welche bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cadmiumjodid auftritt (§ 883, Nr. 3; siehe ferner § 1133, Nr. 10).

In den sauren Lösungen des Arsenooxydes oder der Arsenite, selbst in Gegenwart von concentrirter (20 %iger) Salzsäure[4]), schlägt dagegen Schwefelwasserstoff sofort alles Arsen als Sulfid nieder.

Das Arsenosulfid löst sich in siedendem Wasser — noch etwas

---

[1]) Mit frisch bereitetem Ferrihydrat $Fe(OH)_3$ wird alles Arsen aus der wässrigen Lösung der arsenigen Säure in Form von Ferriarsenit $FeAsO_3$ niedergeschlagen; Ferrihydrat wird als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen gegeben (Antidotum Arsenici).

[2]) *Pogg. Ann.* **85** (1852), 433.

[3]) *Phil. Mag.* [4] **2** (1851), 487, und *J. prakt. Ch.* **55** (1852), 103.

[4]) Koehler: *Z. anal. Ch.* **29** (1890), 192.

leichter bei Anwesenheit geringer Mengen Salzsäure oder Schwefelsäure[1] — je nach der Erhitzungsdauer bis zu 8 %[2] von der angewandten Menge Arsenosulfid unter Zersetzung, d. h. Bildung von gelöstem Arsenooxyd und Entwickelung von Schwefelwasserstoff:

$$2As_2S_3 + 6H_2O = As_4O_6 + 6H_2S.$$

Das Arsenosulfid ist in den normalen Alkalisulfiden und Alkalipolysulfiden löslich; im ersten Falle unter Bildung von Sulfarsenit:

$$As_2S_3 + 3\,Am_2S = 2\,Am_3AsS_3.$$

Ob im zweiten Falle nur Sulfarsenat nach der Formel

$$As_2S_3 + 3\,Am_2S + 2\,S = 2\,Am_3AsS_4$$

gebildet wird, ist nicht bestimmt.

Säuren zersetzen das Sulfarsenit und fällen wieder Arsenosulfid:

$$2\,Am_3AsS_3 + 6\,HCl = As_2S_3 + 6\,AmCl + 3\,H_2S.$$

Die Alkalihydrate, Ammoniak, die Alkalicarbonate (auch das Ammoniumsesquicarbonat) lösen das Arsenosulfid unter Bildung von Arsenit- und Sulfarsenit-Salzen:

$$As_2S_3 + 3\,Am_2CO_3 = Am_3AsO_3 + Am_3AsS_3 + 3\,CO_2.$$

Auf Zusatz einer Säure zu diesem Lösungsgemische bildet sich aus dem Sulfarsenit nach obiger Gleichung sogleich Arsenosulfid zurück; ein kleiner Theil des Schwefelwasserstoffs, welcher bei dieser Zersetzung des Sulfarsenites entwickelt wird, entweicht, der Rest schlägt den äquivalenten (grössten) Theil des Arsens des Arsenites ebenfalls in Form von Arsenosulfid nieder:

$$2\,Am_3AsO_3 + 6\,HCl + 3\,H_2S = 6\,AmCl + As_2S_3 + 6\,H_2O.$$

Auch Kaliumbisulfit löst das Arsenosulfid auf.

Das Arsenosulfid ist in Salzsäure, selbst in concentrirter, unlöslich; heisse Schwefelsäure führt es unter Entwickelung von Schwefeldioxyd in Arsenooxyd über; von concentrirter Salpetersäure, Königswasser oder Bromwasser wird es unter Bildung von Arsensäure und von Schwefelsäure leicht gelöst:

$$As_2S_3 + 14\,Br_2 + 20\,H_2O = 2\,H_3AsO_4 + 3\,H_2SO_4 + 28\,HBr.$$

5. Die Alkalihydrate, Ammoniak und Alkalicarbonate fällen kein Arsen der Arsenolösungen.

6*. Silbernitrat ruft in den genau neutralen Arsenitlösungen einen flockigen blassgelben Niederschlag von Trisilberarsenit Ag_3AsO_3 hervor, welcher nach Reichardt[3] aus mikroskopisch feinen Nädelchen besteht; er ist in Säuren und in Ammoniak sehr leicht löslich (Hume[4]). Kocht man die ammoniakalische Lösung des Silberarsenits längere Zeit — namentlich unter Ersatz des verflüchtigten Ammoniaks — so findet unter Abscheidung von Silber Oxydation zu Arsenaten statt (vergl. § 1183, Nr. 7).

---

[1] Decourdemanche: *J. chim. méd.* **3**, 229.

[2] Wand: *Arch. der Pharm.* [3] **3** (1870), 296; Field: *Ch. N.* **3** (1861), 114.

[3] *B.* **27** (1894), 1019.

[4] *Phil. Mag.* **40** (1812), August.

Die Alkalihydrate zersetzen den Silberarsenit-Niederschlag und geben ein schwarzes, aus Silberoxyd und reducirtem Silber bestehendes Product.

Um den Silberarsenit-Niederschlag zu erhalten, wenn eine saure Arsenolösung vorliegt, bringt man diese in einen Reagircylinder, fügt Silbernitrat hinzu, mischt diese beiden Lösungen und überschichtet das Gemisch vorsichtig mit Ammoniak; in Folge der Neutralisation an der Berührungszone sieht man daselbst den Niederschlag entstehen.

Eine neutrale Lösung kann man auch erhalten, indem man zu der sauren Lösung einen geringen Ueberschuss von Ammoniak giebt und diesen Ueberschuss durch Verdampfen auf dem Wasserbade verjagt.

Liegt eine alkalische Arsenolösung vor, so säuert man schwach mit Salpetersäure an und verfährt dann weiter wie oben angegeben; rührt die Alkalität von Ammoniak oder von Ammoniumcarbonat her, so hat man diese Verbindungen einfach durch Verdampfen zu entfernen.

7. Baryumchlorid bewirkt in einer Arsenitlösung nicht unmittelbar eine Fällung, aber nach einiger Zeit bildet sich ein reichlicher, gelatinöser, weisser Niederschlag von Baryumarsenit.

Calciumchlorid giebt sofort einen weissen, voluminösen Niederschlag von Calciumarsenit.

8. Magnesiummixtur[1]) erzeugt in den Arsenitlösungen keinen Niederschlag (vergl. § 1183, Nr. 10). Magnesiumsalze, z. B. Magnesiumsulfat, in Abwesenheit von Ammoniumchlorid geben einen weissen Niederschlag von Magnesiumarsenit.

9. Molybdänlösung[2]) giebt — wie Magnesiummixtur — keine Fällung (vergl. § 1183, Nr. 15).

— Das Arsenooxyd und die Arsenite sind, besonders in saurer Lösung, ziemlich schwache Reductionsmittel, ebenso wie die Antimoniosalze. Vielfach wirken sie reducirend nur in Gegenwart von Alkali. Wir führen die folgenden Reactionen an (Nr. 10 bis 14).

10*. Cuprisulfat, in sehr geringer Menge zu einer wässrigen Lösung von Arsenooxyd gesetzt, giebt keinen Niederschlag. Giebt man einige Tropfen Natron- oder Kalilauge dazu, so bildet sich Alkaliarsenit, welches unter Umsetzung mit dem Cuprisulfat gelbgrünes, flockiges, saures Cupriarsenit ausfällt (Scheele's Grün):

$$H_3AsO_3 + CuSO_4 + 2\,NaOH = CuHAsO_3 + Na_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

[1]) Man versteht unter Magnesiummixtur ein Lösungsgemisch von Magnesiumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniak. Zur Bereitung derselben löse man 55 gr krystall. Magnesiumchlorid mit 70 gr Ammoniumchlorid in einem Literkolben in 650 cc Wasser und fülle mit Ammoniak (sp. G. 0,96) bis zur Marke auf.

[2]) Man bezeichnet hiermit eine Lösung, welche erhalten wird, indem man eine neutrale oder ammoniakalische Lösung von Ammoniummolybdat in überschüssige Salpetersäure giesst. Man bereitet sie, indem man 150 gr Ammoniummolybdat — event. unter Zugabe einiger Cubikcentimeter conc. Ammoniak — in einem Literkolben in 500 cc warmem Wasser löst, diese Lösung abkühlt und sodann bis zur Marke mit Wasser auffüllt. Den so erhaltenen Liter Flüssigkeit giesst man in einen Liter reine Salpetersäure (sp. G. 1,20).

Wird mehr Cuprisulfat angewendet, so mischt sich dem Cupriarsenit-Niederschlage Cuprihydrat bei und verleiht ihm eine blaugrüne Färbung. Bei Zugabe von mehr Alkalihydrat löst sich der Niederschlag unter Bildung von Doppelarseniten auf:

$$CuHAsO_3 + NaOH = CuNaAsO_3 + H_2O.$$

Diese Lösung ist blau; beim Erwärmen entfärbt sie sich und es fällt ein rother Niederschlag von Cuprooxyd aus. Die Reaction verläuft wahrscheinlich nach folgender Formel:

$$2\,CuNaAsO_3 + 4\,NaOH = Cu_2O + Na_3AsO_4 + Na_3AsO_3 + 2\,H_2O.$$

11. In Gegenwart eines Alkalihydrats reduciren die Arsenoverbindungen die Quecksilbersalze, indem sie Quecksilber abscheiden:

$$HgCl_2 + 2\,NaOH + K_3AsO_3 = Hg + 2\,NaCl + K_3AsO_4 + H_2O.$$

12. In alkalischer Lösung, z. B. in Gegenwart von Alkalicarbonat, entfärben die Arsenoverbindungen die Jodstärke:

$$Na_3AsO_3 + Na_2CO_3 + J_2 = Na_3AsO_4 + 2\,NaJ + CO_2.$$

Die frei werdende Kohlensäure stört die Reaction nicht; im Falle eines Ueberschusses von Alkalicarbonat entsteht die entsprechende Menge Bicarbonat.

13. Salpetersäure wird von Arsenooxyd — je nach den herrschenden Concentrations- und Temperaturverhältnissen — zu einem Gemisch von Stickstofftrioxyd mit mehr oder weniger Stickstoffdioxyd reducirt. Das Arsenooxyd geht dabei in Arsensäure über.

13a. In Gegenwart einer starken Säure entfärben die Arsenoverbindungen Kaliumpermanganat:

$$5\,As_4O_6 + 4\,K_2Mn_2O_8 + 16\,H_2SO_4 + 18\,H_2O = 20\,H_3AsO_4 + 4\,Mn_2(SO_4)_2 + 8\,KHSO_4.$$

13b. Unter gleichen Bedingungen reduciren sie Kaliumbichromat:

$$3\,As_4O_6 + 4\,K_2Cr_2O_7 + 16\,H_2SO_4 + 2\,H_2O = 12\,H_3AsO_4 + 4\,K_2SO_4 + 4\,Cr_2(SO_4)_3.$$

14. Sie reduciren langsam Aurichlorid in der Wärme zu metallischem Gold:

$$2\,AuCl_3 + 3\,H_3AsO_3 + 3\,H_2O = 2\,Au + 3\,H_3AsO_4 + 6\,HCl.$$

15. Die Arsenite reduciren nicht Ferri-Ferricyanid, d. h. eine frisch bereitete Mischung von Ferrichlorid und Kaliumferricyanid (vergl. § 1132, Nr. 12).

16*. Stannochlorid reducirt die Arsenoverbindungen (vergl. § 1132, Nr. 14) in Gegenwart eines starken Ueberschusses von concentrirter Salzsäure; es bildet sich ein brauner Niederschlag von Arsen[1]), welcher bei Anwesenheit von ganz wenig Arsenosalz äusserst fein vertheilt ist und daher lange in Suspension erhalten bleibt:

$$As_4O_6 + 3\,Sn_2Cl_4 + 12\,HCl = As_4 + 6\,SnCl_4 + 6H_2O.$$

[1]) Bettendorf: *Z. Ch.* [2] **5** (1869), 492.

Die Reaction gewinnt an Empfindlichkeit, wenn man das Stannochlorid in der Flüssigkeit selbst erzeugt, indem man in dieselbe eine blanke Stange Zinn eintaucht.

Die Gegenwart von Antimon stört die in dieser Weise bewerkstelligte Reaction nicht, denn das Antimon wird als schwarze, die Flüssigkeit nicht trübende Masse ausgeschieden, während das suspendirte Arsen die Flüssigkeit bräunlich trübt[1]).

17*. Zink und besser noch Cadmium fällen aus einer reichliche Mengen Salzsäure enthaltenden Arsenolösung langsam und — in Folge Bildung von etwas Arsenwasserstoff — nicht vollständig das Arsen in elementarem Zustande; die Flüssigkeit färbt sich von dem suspendirt bleibenden Arsen braun[2]). Wendet man statt der erwähnten Metalle Antimon, Blei, Kupfer oder Wismuth an, so erfolgt eine sehr langsame und sehr unvollständige Abscheidung des Arsens, da viel Arsenwasserstoff[3]) entwickelt wird.

18*. Mit vielen Metallen und verdünnten Mineralsäuren, namentlich mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (Wasserstoff *in statu nascendi*) behandelt, geben die sauerstoffhaltigen Arsenoverbindungen leicht, die schwefelhaltigen sehr schwer, Arsenwasserstoff AsH_3 (das Marsh'sche Verfahren, §§ 1184 ff.):

$$As_4O_6 + 24\,H = 4\,AsH_3 + 6\,H_2O.$$

Unter gewöhnlichen Umständen ist die Reaction nicht vollständig; ein Theil des Arsens wird metallisch gefällt[4]) (vergl. vorstehende Nr. 17).

Arsenwasserstoff reducirt Silbernitrat in verdünnter Lösung zu schwarzem, metallischem Silber (vergl. § 1187, S. 184, Fussnote 2 u. 3):

$$24\,AgNO_3 + 4\,AsH_3 + 6\,H_2O = 24\,Ag + 24\,HNO_3 + As_4O_6.$$

In concentrirter Lösung bildet sich Silberarsenit, welches mit Silbernitrat eine gelbe, der Formel $AsAg_3, 3\,AgNO_3$ entsprechende Verbindung bildet:

$$6\,AgNO_3 + AsH_3 = AsAg_3, 3\,AgNO_3 + 3\,HNO_3.$$

Mit Silbernitrat getränktes Papier wird daher unter der Einwirkung von Arsenwasserstoff grauschwarz oder gelb, je nach der Concentration des Reagens (Hager).

Eisen und verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Arsenoverbindungen liefert ebenso wie Zink und eine rein wässrige Arsenooxydlösung keinen Arsenwasserstoff[5]), dagegen entsteht Arsenwasserstoff bei der Behandlung einer Arsenoverbindung mit Zink und Natronhydrat[6]) (vergl. § 1159, Nr. 18).

---

[1]) Et. Olivier: nicht veröffentlichte Versuche, ausgeführt im Laboratorium von Professor De Koninck.

[2]) De Koninck: *Exercices d'analyse qualitative* (1885), S. 113.

[3]) Fischer: *Pogg. Ann.* **9** (1826), 260.

[4]) Die letzte uns bekannte Arbeit über diesen Gegenstand ist die von F. W. Schmidt: *Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 353.

[5]) Buchner: *Rep. Pharm.* **59** (1837), 234; Dupasquier: *C. r.* **14** (1842), 511.

[6]) Fleitmann: *Ann.* **77** (1851), 126.

Aluminium und Natronhydrat giebt dieselbe sehr empfindliche Reaction[1]); aus ziemlich concentrirter Lösung fällt jedoch fast alles Arsen als braunes metallisches Arsen nieder, und nur wenig Arsen wird in Arsenwasserstoff verwandelt[2]).

19*. Wenn man Arsenwasserstoff aus einer Arsenoverbindung in dem Marsh'schen Apparate entwickelt, so giebt er Reactionen, welche denjenigen des Antimonwasserstoffes analog sind (siehe §§ 1184 ff.).

20. Arsenoverbindungen färben die Perlen nicht.

21. Auf Kohle mit Soda und Kaliumcyanid erhitzt, werden sie reducirt; das Arsen wird verflüchtigt und verbrennt unter Ausstossung weisser Dämpfe von Arsenooxyd mit dem ihm eigenthümlichen Knoblauchgeruch.

Fig. 186.

22*. Im einseitig geschlossenen Rohre (Fig. 186) erhitzt, giebt das genannte Reductionsgemisch (Soda und Kaliumcyanid) ebenfalls Arsen; dieses verdichtet sich am kalten Theile des Rohres in Form eines braunschwarzen, spiegelnden Ringes. Die Anwesenheit einer grossen Menge von Schwefel oder von reducirbaren Metallen kann das Auftreten der Reaction hindern[3]).

Damit die Reaction glatt verläuft, müssen alle Materialien vollkommen trocken und an dem Rohre darf von den eingeführten Stoffen Nichts haften geblieben sein.

Mit Jod behandelt, giebt der Arsenring orangegelbes Jodid (vergl. § 979, Nr. 19, S. 76).

23*. Das Arsenooxyd ist leicht in folgender Weise zu erkennen: Man bringt es auf den Boden eines ausgezogenen und geschlossenen Rohres (Fig. 187), an dessen Verengung man einen Splitter von Holzkohle gelegt hat; man erwärmt anfangs diese Stelle, dann schnell das Ende, um das Arsenooxyd zu verflüchtigen; die Dämpfe desselben werden, sobald sie mit der Kohle in Berührung kommen, reducirt und bilden oberhalb dieser einen Arsenring.

Fig. 187.

Erhitzt man trocknes Arsenooxyd mit entwässertem (geschmolzenem) Natriumacetat gemischt im Reagenzglas, so entsteht Kakodyloxyd, welches durch seinen widrigen, charakteristischen Geruch die Anwesenheit von Arsenooxyd erweist:

$$As_4O_6 + 8\,CH_3COONa = 2\,(CH_3)_4\,As_2O + 4\,Na_2CO_3 + 4\,CO_2.$$

24*. In die reducirende Zone der Flamme gebracht, geben die unter diesen Umständen reducirbaren Arsenoverbindungen der Spitze der Flamme eine bläuliche Färbung. Gleichzeitig verbreitet sich der schon öfter erwähnte Knoblauchgeruch.

---

[1]) Fleitmann: *Ann.* **77** (1851), 126.

[2]) Nicht veröffentlichte Versuche von De Koninck.

[3]) H. Rose: *Pogg. Ann.* **90** (1853), 193.

Nach dem Bunsen'schen Verfahren geben sie auf der Schale Beschläge, welche den vom Antimon unter den gleichen Umständen herrührenden Beschlägen analog sind.

Der Arsenmetallbeschlag ist schwarz, matt oder spiegelnd, und wird nach den Rändern zu braun; er ist in Salzsäure und in sehr verdünnter Salpetersäure unlöslich.

Der Oxydbeschlag, mehr oder weniger mit Arsensäure gemischt, ist weiss; mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat befeuchtet und dann mit Ammoniak angehaucht, giebt er einen gelben Fleck von Trisilberarsenit, begleitet von rothen, aus Silberarsenat bestehenden Theilen.

Alkalische Stannolösung verändert den Oxydbeschlag nicht (vergl. § 928, Nr. 17).

Der Jodidbeschlag ist lebhaft gelb; er verhält sich wie der entsprechende Antimoniobeschlag, wenn er feuchter Luft und Ammoniak (§ 1159, Nr. 23) ausgesetzt wird, wodurch er sich vom Bleijodide unterscheidet (§ 948, Nr. 21).

Der Sulfidbeschlag ist citronengelb; er verschwindet sehr leicht durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniumsulfid-Dämpfen (siehe die Tabelle Bd. I, S. 184).

Eigenschaften der Arseniverbindungen.

1183. 1. Arsenioxyd, As_2O_5, ein weisser, leicht schmelzbarer Körper, ist in Wasser nur langsam, aber in grosser Menge löslich. Diese wässrige Lösung schmeckt und reagirt sauer; sie ist als Lösung von Arsensäure H_3AsO_4 aufzufassen (vergl. § 1182, Nr. 2). Sie und die Arsenate sind unter den Arseniverbindungen allein von Wichtigkeit. Die Arsensäure ist farblos; die Arsenate, welche kein färbendes Metall enthalten, sind weiss.

Die Arsensäure verhält sich analog der Phosphorsäure. Wie von dieser, so sind auch drei Arsensäuren: die Ortho-, Pyro- und Meta-Säure bekannt; letztere zwei entstehen — ebenfalls wie die entsprechenden Phosphorsäuren — durch beim Erhitzen erfolgende Wasserabspaltung aus der Orthoarsensäure. Bei stärkerer Erhitzung unterscheidet sich jedoch die Orthoarsensäure von der Orthophosphorsäure dadurch, dass Arsenioxyd As_2O_5 auf diesem Wege erhältlich ist, während man das analoge Phosphorioxyd P_2O_5 als Endproduct der Wasserabspaltung nicht zu erhalten vermag:

$$2\,H_3AsO_4 = H_4As_2O_7 + H_2O \quad \text{(Temp. 140—180°)},$$
$$H_4As_2O_7 = 2\,HAsO_3 + H_2O \quad \text{(„ 200—206°)},$$
$$2\,HAsO_3 = As_2O_5 + H_2O \quad \text{(„ schwache Rothgluth)}.$$

Bei weiterem Erhitzen spaltet dann das Arsenioxyd noch Sauerstoff ab:

$$2\,As_2O_5 = As_4O_6 + 2\,O_2.$$

Wir werden nur die Orthoarsensäure H_3AsO_4 und die Orthoarsenate, als die wichtigsten, besprechen.

2. Die Arsensäure und die Alkaliarsenate sind in Wasser leicht löslich; die übrigen neutralen Arsenate sind in Wasser unlöslich oder sehr wenig löslich, aber in Säuren im Allgemeinen löslich. Setzt man daher zu einer wässrigen Lösung von Arsensäure z. B. Kalkwasser in genügender Menge, so fällt Calciumarsenat nieder:

$$2\,H_3AsO_4 + 3\,Ca(OH)_2 = Ca_3(AsO_4)_2 + 6\,H_2O,$$

während es in Gegenwart überschüssiger Säure gelöst bleibt.

3. Man kann eine gelöste Arseniverbindung mit Salzsäure erhitzen, ohne dass Arsen verflüchtigt wird (vergl. § 1182, Nr. 3). Setzt man dem Gemische ein geeignetes Reductionsmittel, wie z. B. Cuprochlorid oder ein Ferrosalz oder Methylalkohol hinzu, so bildet sich Arsenochlorid, welches abdestillirt werden kann (vergl. § 1182, Nr. 3).

4. In der Kälte fällt Schwefelwasserstoff die wässrigen sowie schwach sauren Arsensäurelösungen erst nach langer Zeit, oft erst nach 24 Stunden; allmählich findet nämlich eine, wenigstens theilweise, Reduction zu einer Arsenoverbindung unter Ausscheidung von Schwefel statt:

$$4\,H_3AsO_4 + 4\,H_2S = As_4O_6 + 10\,H_2O + 4\,S;$$

die Arsenoverbindung wird dann als Arsenosulfid gefällt.

Der Niederschlag, welchen man schliesslich erhält, ist daher ein Gemisch von Arsenosulfid mit Schwefel in dem Verhältnisse $As_2S_3 + 2\,S$; er kann ausserdem Arsenisulfid As_2S_5 enthalten.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf die Arsensäure ist in Wirklichkeit sehr verwickelt, weil intermediäre Producte, wie z. B. H_3AsSO_3 (Thioarsensäure)[1]), entstehen können.

Bei Wasserbadtemperatur geht die Fällung schneller von statten; der bei Gegenwart von etwas Salzsäure[2]) in der Wärme gewonnene Niederschlag ist ganz reines Arsenisulfid[3]), As_2S_5.

Kalte Lösungen von Arsensäure und Arsenaten in concentrirter Salzsäure liefern beim Sättigen mit Schwefelwasserstoffgas sofort Arsenisulfid, kochende ebensolche Lösungen ein Gemenge von Arseni- und Arsenosulfid, welch letzteres dabei theilweise zersetzt und verflüchtigt wird[4]).

Alkaliarsenate, in wässriger Lösung, werden nach längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in gelöst bleibende Sulfoarsenate verwandelt, aus welchen bei Zugabe von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure Arsenisulfid gefällt wird.

Das Arsenisulfid hat dasselbe Aussehen wie das Arsenosulfid; es ist, wie dieses, in Salzsäure unlöslich, in Kaliumbisulfit, in den Alkalisulfiden,

[1]) Bouquet und Cloez: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **13** (1845), **44**; Brauner und Tomicek: *Monatsh. Ch.* **8** (1887), 607; Leroy W. Mc Cay: *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 632; *Ch.-Z.* **15** (1891), 476.

[2]) F. Neher: *Z. anal. Ch.* **32** (1893), 45.

[3]) Bunsen: *Ann.* **192** (1878), 305.

[4]) Piloty und Stock: *B.* **30** (1897), 1649.

in Ammoniak, in den Hydraten und Carbonaten der Alkalien, namentlich in Ammoniumcarbonat löslich, indem sich jedoch nicht Sulfarsenate und Arsenate bilden, wie man bisher annahm, sondern Gemische von Sulfarsenaten, Monooxy- und Dioxysulfarsenaten, je nach den Versuchsbedingungen[1]):

$$As_2S_5 + 6\,KOH = K_3AsS_4 + K_3AsSO_3 + 3\,H_2O$$

oder

$$2\,As_2S_5 + 12\,KOH = K_3AsS_4 + 3\,K_3AsS_2O_2 + 6\,H_2O.$$

Behandelt man eine Arsenilösung, welche ein Zinksalz enthält, mit Schwefelwasserstoff, so wird das Zink von dem Arsenisulfide ganz oder theilweise mitgerissen, je nach dem Verhältnisse, in dem beide Elemente vorhanden sind, und je nach den Versuchsbedingungen. Die Arsenoverbindungen verhalten sich nicht so.

5. Thioessigsäure fällt aus den Arseniverbindungen schon in der Kälte Arsenosulfid[2]).

6. Durch Ammoniak sowie durch die Hydrate und Carbonate der Alkalien werden diejenigen Arsenilösungen, welche keine anderen als Alkalimetalle enthalten, nicht gefällt.

7*. Silbernitrat ruft in den neutralen oder schwach sauren Arsenilösungen einen chokoladebraunen Niederschlag von Trisilberarsenat hervor, welcher in Ammoniak und in Salpetersäure sehr leicht löslich ist:

$$K_3AsO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3\,KNO_3.$$

Ueber das geeignetste Verfahren, die Reaction hervorzurufen, vergl. das bei der analogen Reaction der Arsenite Gesagte. Aus der ammoniakalischen Lösung dieses Niederschlages wird beim Kochen kein metallisches Silber gefällt (vergl. § 1182, Nr. 6).

8. Baryumchlorid und Calciumchlorid fällen aus Alkaliarsenat-Lösungen weisses, in Essigsäure lösliches Baryum- bez. Calciumarsenat.

9. Cuprisulfat, in eine neutrale Arsenatlösung gegossen, ruft einen hell blaugrünen Niederschlag von saurem Cupriarsenat, $CuHAsO_4$, hervor, welcher in Säuren und in Ammoniak, nicht aber in Alkalihydraten, löslich ist (vergl. § 1182, Nr. 10).

10*. Ammoniakalische Arsenilösungen werden durch Magnesiummixtur gefällt; es entsteht weisses, krystallinisches, unter dem Mikroskop dieselbe charakteristische Form wie das entsprechende Ammonium-Magnesium-Phosphat aufweisendes, mit demselben isomorphes Ammonium-Magnesium-Arsenat $NH_4MgAsO_4 + 6\,H_2O$[3]), welches in kaltem Wasser

---

[1]) Leroy W. Mc Cay: *Ch.-Z.* **15** (1891), 476, und **21** (1897), 487; *B.* **32** (1899), 2471; *Z. anorg. Ch.* **25** (1900), 459; Weinland und Lehmann: *Ch.-Z.* **23** (1899), 865; Weinland und Rumpf: *Z. anorg. Ch.* **14** (1897), 42.

[2]) Schiff und Tarugi: *B.* **27** (1894), 3437.

[3]) Zuerst von Levol beschrieben (*Ann. de ch. et de phys.* [3] **17** (1846), 501; *C. r.* **23** (1846), 57). Es wäre noch zu untersuchen, ob der Niederschlag unter gewissen Umständen nicht $Am_4Mg(AsO_4)_2$ und $Mg_3(AsO_4)_2$ enthält, wie Neubauer bezüglich der analogen Phosphorsäure ermittelt hat. Vergl. M. Austin: *Z. anorg. Ch.* **23** (1900), 146.

wenig löslich (1:15293), in Ammoniak enthaltendem Wasser unlöslich, in Säuren leicht löslich und aus diesen sauren Lösungen durch Ammoniak wieder fällbar ist:

$$KH_2AsO_4 + MgCl_2 + 2NH_3 + 6H_2O = (NH_4)MgAsO_4, 6H_2O + NH_4Cl + KCl.$$

Wird dieser Niederschlag mit einer Lösung von Silbernitrat befeuchtet, so verwandelt er sich in braunes Trisilberarsenat:

$$(NH_4)MgAsO_4, 6\,H_2O + 3\,AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + Mg(NO_3)_2 + (NH_4)NO_3 + 6\,H_2O.$$

Durch Glühen wird er in Magnesiumpyroarsenat übergeführt:

$$2\,(NH_4)MgAsO_4, 6\,H_2O = Mg_2As_2O_7 + 2\,NH_3 + 7\,H_2O.$$

Die Gegenwart von Ammoniumsulfid hindert die Bildung des Niederschlages von Ammonium-Magnesium-Arsenat in keiner Weise; dagegen wird eine Lösung von Ammonium-Sulfarsenat, welche man durch Auflösen des Arsenisulfides in Ammoniumsulfid erhält, durch das Magnesiumreagens nicht gefällt.

11. Ferrichlorid giebt in den neutralen oder essigsauren Arsenatlösungen einen gelblich-weissen Niederschlag von Ferriarsenat:

$$Fe_2Cl_6 + 2\,Na_3AsO_4 = 6\,NaCl + Fe_2(AsO_4)_2.$$

12. Uranylacetat $(CH_3 \cdot COO)_2(UO_2)$ ruft in denselben Lösungen einen gelatinösen, hell grüngelben Niederschlag hervor; er entspricht der Formel $(UO_2)AmAsO_4$ oder $(UO_2)HAsO_4$, je nachdem die Lösung Ammoniumverbindungen, namentlich Ammoniumacetat, enthält oder nicht.

13. Wismuthnitrat fällt aus Arsensäure- sowie Dinatriumarsenat-Lösung einen weissen Niederschlag von Wismutharsenat.

14. Eine von Salzsäure oder Chloriden freie Arsenlösung giebt beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure und überschüssigem Zinn weisses Metastanniarsenat, welches in der Salpetersäure unlöslich ist.

Beträgt das Arsen nicht mehr als $^1/_{20}$ des Zinns, so geht es vollständig in den Niederschlag[1]).

15. Molybdänlösung, im Ueberschusse in eine Arsenatlösung gegossen, bewirkt in derselben in der Kälte keinen Niederschlag; in der Wärme bildet sich langsam ein körniger gelber Niederschlag[2]) von Ammoniumarsenimolybdat: Am_3AsO_4, $12\,MoO_3$, $2\,HNO_3$, H_2O:

$$KH_2AsO_4 + 12\,MoO_3 + 3\,AmNO_3 + H_2O = Am_3AsO_4, 12\,MoO_3, 2\,HNO_3, H_2O + KNO_3.$$

Es hält schwer, durch diese Reaction das Arsen vollständig zu fällen.

Die Gegenwart einer reichlichen Menge von Ammoniumnitrat (5 bis 10 %) begünstigt die Entstehung des Niederschlages.

Das in verdünnter Salpetersäure unlösliche Ammoniumarsenimolybdat löst sich leicht in Ammoniak. Auf diese ammoniakalische Lösung lässt sich leicht die Reaction Nr. 10 mit Magnesiummischung anwenden.

[1]) A. Levol: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **16** (1846), 493.

[2]) Sonnenschein: *J. prakt. Ch.* **53** (1851), 343; Struve: das. **58** (1853), 493.

Die Reactionen Nr. 6 bis 15 stellen die Arsenate den Orthophosphaten nahe, welche dieselbe Constitution haben (vergl. die Reactionen derselben).

16. Die Arseniverbindungen sind sehr schwache Oxydationsmittel; mit Jodwasserstoff oder mit einem Jodide in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt, machen sie, besonders in der Wärme, Jod frei:

$$H_3AsO_4 + 2\,KJ + 2\,HCl = H_3AsO_3 + J_2 + 2\,KCl + H_2O.$$

17. Mit schwefliger Säure erhitzt, werden die Arseniverbindungen zu Arsenoverbindungen reducirt:

$$4\,H_3AsO_4 + 4\,SO_2 = As_4O_6 + 4\,H_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Ferrochlorid und Cuprochlorid bewirken die gleiche Reduction.

18*. Stannochlorid bewirkt anfänglich dieselbe Reduction; später reagirt es auf die entstandene Arsenoverbindung (siehe § 1182, Nr. 16, und § 1132, Nr. 14).

19. Die in § 1182 unter Nr. 17, 18 und 19 für die Arsenoverbindungen angegebenen Reactionen auf nassem Wege sind auch den Arseniverbindungen eigen. Nur reduciren nach John Clark weder das Zink noch das Aluminium in Gegenwart eines Alkali die Arsenate zu Arseniten. Clark schreibt die von Fresenius erhaltenen entgegengesetzten Resultate der Anwendung unreinen Aluminiums zu[1]).

20. Die Reactionen auf trockenem Wege, § 1182, Nr. 20, 21, 22 und 24, sind bei beiden Reihen von Arsenverbindungen die gleichen.

Reactionen der Verbindungen des Antimons und des Arsens im Marsh'schen Apparate.

1184. Wir haben gesehen, dass die Verbindungen des Antimons bei ihrer Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Antimonwasserstoff geben (§ 1159, Nr. 18, und § 1160, Nr. 10), und die Verbindungen des Arsens, bei gleicher Behandlung, Arsenwasserstoff (§ 1182, Nr. 18, und 1183, Nr. 19).

Die Wichtigkeit dieser Reactionen des Antimons und des Arsens für toxikologische Untersuchung, im Verein mit der grossen Analogie, welche sie aufweisen, hat uns veranlasst, sie in einem besonderen Abschnitte und parallel zu behandeln. Wir rathen Anfängern, sie gleichzeitig in zwei identischen Apparaten hervorzurufen.

1185. Beschreibung des Apparates. Der Marsh'sche Apparat in seiner praktischsten Form (Fig. 188) besteht zunächst aus einer weithalsigen Flasche *A* von etwa 400 cc Inhalt; der etwa 30 mm[2]) weite

[1]) *Ch. N.* **67** (1893), 249.

[2]) Alle Dimensionen sind nur als annähernde zu betrachten; geringe Abweichungen von ihnen sind für die Sache selbst ohne Belang.

Hals ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen geschlossen; durch die eine Bohrung geht ein gerades Rohr, in dessen oberem Ende ein Trichter mit ausgezogenem Stiel steckt, während die andere Bohrung ein horizontal umgebogenes Ableitungsrohr trägt.

Das Trichterrohr reicht bis auf 20 bis 25 mm über dem Boden in die Flasche hinein; es ist gut, wenn es ziemlich weit (7 bis 8 mm lichte Weite) ist, damit durch dasselbe keine Luft nachgesaugt wird, wenn man vorsichtig eine Flüssigkeit eingiesst.

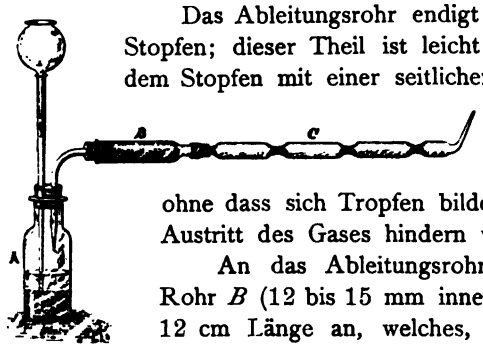


Fig. 188.

Das Ableitungsrohr endigt einige Centimeter unter dem Stopfen; dieser Theil ist leicht ausgezogen und dicht unter dem Stopfen mit einer seitlichen Oeffnung versehen. Durch diese Anordnung fällt die im Rohre verdichtete Flüssigkeit in die Flasche zurück, ohne dass sich Tropfen bilden, welche den regelmässigen Austritt des Gases hindern würden.

An das Ableitungsrohr schliesst sich ein weiteres Rohr *B* (12 bis 15 mm innerer Durchmesser) von 10 bis 12 cm Länge an, welches, zwischen zwei Wattestopfen, mit granulirtem, trockenem Calciumchlorid gefüllt ist.

Es folgt nun ein Rohr *C* aus schwer schmelzbarem, bleifreiem Glase, von 30 bis 40 cm Länge und 6 bis 7 mm innerer Weite, welches von 10 zu 10 cm so ausgezogen ist, dass es an diesen Stellen auf etwa 3 mm verengt ist. Das Ende dieses Rohres ist lang ausgezogen und beinahe im rechten Winkel aufgebogen.

Steht kein genügend schwer schmelzbares Glas zur Verfügung, so umwickelt man die zu erhitzenden Theile mit einem Metallgewebe oder dünnem Kupferblech.

1186. Ausführung des Verfahrens. Man bringt in die Flasche 50 bis 60 gr reines granulirtes Zink, giesst durch den Trichter so viel Wasser, dass das Zink davon bedeckt wird, und versichert sich, dass alle Verbindungen gut schliessen. Dann giesst man in die Flasche kalte, verdünnte Schwefelsäure in solcher Menge, dass der Wasserstoff in langsamem und gleichmässigem Strome entwickelt wird, und lässt die Säure so lange einwirken, bis alle Luft ausgetrieben ist, wovon man sich in folgender Weise überzeugt: Man stülpt über das ausgezogene und aufgebogene Ende des Ableitungsrohres einen Reagircylinder, lässt ihn einige Minuten in dieser Stellung, hebt ihn darauf vorsichtig, ohne ihn umzuwenden, ab und nähert ihm einen brennenden Körper; wenn sich das Wasserstoffgas fast ohne Geräusch entzündet, kann man zu den weiteren Operationen übergehen; im entgegengesetzten Falle wiederholt man den Versuch, bis er zeigt, dass die Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist.

Nichtbeachtung dieser Vorsicht kann eine Explosion des Apparates herbeiführen und Veranlassung schwerer Unfälle sein.

Sind die beiden Apparate in Ordnung, so entzündet man das aus dem ausgezogenen Theile der Ableitungsrohre austretende Gas; es muss, solange die Spitze verhältnissmässig kalt geblieben ist, mit farbloser oder höchstens schwach bläulicher Flamme verbrennen und darf weder Rauch noch Geruch verbreiten.

Nach einiger Zeit, wenn sich das Glas erhitzt hat, verflüchtigt sich von diesem eine geringe Menge Alkali, welche die Flamme färbt. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, kann man die Spitze des Rohres mit Platin (etwa mit der Platinspitze eines Löthrohres) bekleiden.

Dann giebt man in den einen Apparat eine sehr geringe Menge einer Antimoniolösung, in den anderen eine Arsenolösung, beide langsam eingiessend, so dass keine Luft in die Flasche dringt. Man beobachtet nun folgende Erscheinungen:

1187. Antimon.

Das Antimonwasserstoffgas verbrennt mit grünlicher Flamme; es bilden sich weisse Dämpfe von Antimoniooxyd; es macht sich kein Geruch bemerkbar:

$$4\,SbH_3 + 6\,O_2 = Sb_4O_6 + 6\,H_2O.$$

Arsen.

Die Flamme des Arsenwasserstoffgases ist fahlblau; sie stösst weisse Dämpfe von Arsenooxyd und einen deutlichen Knoblauchgeruch aus:

$$4\,AsH_3 + 6\,O_2 = As_4O_6 + 6\,H_2O.$$

Drückt man die Flamme mit einem kalten Körper, etwa einer Platte oder Schale von Porzellan, herunter, so wird die Verbrennung unvollständig; der leichter oxydirbare Theil, der Wasserstoff, verbrennt, Antimon bez. Arsen lagern sich auf dem kalten Körper in Form runder Flecken ab:

$$4\,SbH_3 + 3\,O_2 = 4\,Sb + 6\,H_2O.$$

Die Antimonflecken sind in der Mitte schwarz und matt, an den Rändern grau und glänzend.

$$4\,AsH_3 + 3\,O_2 = As_4 + 6\,H_2O.$$

Die Arsenflecken sind braunschwarz, weniger matt; die Ränder sind deutlich braun und glänzend.

Wir kommen später auf das verschiedene chemische Verhalten dieser Flecken, durch welches sie sich von einander unterscheiden lassen, zurück.

Man erhitzt dann die Ableitungsrohre vor den und nahe an den Einschnürungen der Länge nach auf Rothgluth; unter dem Einflusse der Hitze werden die Gase zersetzt und die Metalle lagern sich in den kalt gebliebenen Einschnürungen des Rohres als spiegelnde Ringe ab:

$$2\,SbH_3 = 2\,Sb + 3\,H_2.$$

Die Zersetzung des Antimonwasserstoffes beginnt schon bei 150°.

Der Antimonring ist grauschwarz; der Hauptring, welcher sich an der dem Gaszutritt entgegengesetzten Seite der Erhitzungsstelle abgelagert hat, ist gewöhnlich von einem weniger wichtigen Ringe an der Seite des Gaszutrittes begleitet.

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2.$$

Arsenwasserstoff wird erst durch eine über 230° liegende Temperatur zersetzt[1]).

Der Arsenring ist braunschwarz, glänzend; in Folge der Flüchtigkeit des Arsens ist er immer einfach und setzt sich an der dem Gaszutritte entgegengesetzten Seite ab.

[1]) O. Brunn: *B.* **22** (1889), 3202.

Wir werden später das unterschiedliche Verhalten der Ringe angeben.

Verbindet man die Enden der Ableitungsrohre mittels kurzer Schläuche mit kleinen, verdünnte Silbernitrat-[1]) oder besser Silbersulfat-Lösung enthaltenden Waschapparaten, so beobachtet man Folgendes:

Antimonwasserstoff ruft einen schwarzen Niederschlag[2]) hervor; die vom Niederschlage getrennte Lösung ist frei von Antimon.

Arsenwasserstoff giebt ebenfalls einen schwarzen Niederschlag[3]); die vom Niederschlag getrennte Lösung ist arsenhaltig und giebt, mit Ammoniak neutralisirt, in Folge des Silbersalzüberschusses die gelbe Silberarsenitfällung.

Antimon- sowie Arsenwasserstoff bilden, über gepulvertes Silbernitrat geleitet, die gelben Verbindungen $SbAg_3 \cdot 3AgNO_3$ bez. $AsAg_3 \cdot 3AgNO_3$[4]).

Diese Reaction ist scheinbar noch empfindlicher, als die der Ringbildung[5]).

Antimonhaltigen Arsenwasserstoff leitet man erst über Natronkalk, denn ersetzt man die Waschapparate durch Natronkalkröhren, so beobachtet man:

Antimonwasserstoff wird vollständig zersetzt; auf dem Natronkalk bildet sich eine, der Natur nach wenig bekannte[6]), schwarze Ablagerung, welche verschwindet, wenn sie der Luft ausgesetzt wird.

Arsenwasserstoff geht ohne Veränderung durch das Rohr, auch wenn er mit Antimonwasserstoff gemengt ist.

Meissner und Hankel haben beobachtet, dass Antimonwasserstoff zersetzt wird, wenn er durch eine alkoholische Ammoniak- oder besser Kali- bez. Natronhydratlösung geleitet wird[7]).

Schenkel und Riekher haben diese Reaction zu seiner Scheidung von Arsenwasserstoff benutzt[8]).

---

[1]) A. W. Hofmann: *Ch. Soc. Quart. J.* **13** (1860), 79; *Ann.* **115** (1860), 287; Lassaigne: *J. chim. méd.* **16**, 685; Marchlewski: *B.* **24** (1891), 2269.

[2]) Nach Vitali (*L'Orosi* **15** (1892), 397, und **16** (1893), 10) ist der schwarze Niederschlag nicht $SbAg_3$ (entstanden nach: $3AgNO_3 + SbH_3 = SbAg_3 + 3HNO_3$), sondern ein Gemenge von Ag und H_3SbO_3 (entstanden nach: $3AgNO_3 + SbH_3 = SbAg_3 + 3HNO_3$; $SbAg_3 + 3AgNO_3 = SbAg_3 \cdot 3AgNO_3$; $SbAg_3 \cdot 3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + H_3SbO_3 + 3HNO_3$).

[3]) Nach Vitali (l. cit.) wirkt AsH_3 genau wie SbH_3 und nicht, wie Lassaigne (l. cit.) angiebt, unter sofortiger Abscheidung von Ag.

[4]) Poleck und Thümmel: *B.* **16** (1883), 2435.

[5]) J. Klein: *Arch. der Pharm.* [3] **27** (1889), 913; D. Vitali (l. cit.).

[6]) Fr. Jones (*J. ch. Soc.* **1** (1876), 641) hält diese Verbindung für Hydroxylantimonwasserstoff $SbH_2(OH)$.

[7]) *J. prakt. Ch.* **25** (1842), 243.

[8]) *Jahrb. prakt. Pharm.* **19** (1849), 257.

Die Ringe des Antimons und des Arsens unterscheiden sich durch folgendes Verhalten von einander:

In einem Wasserstoffstrome erhitzt, verändern die Antimonringe ihre Plätze, aber ziemlich schwer; bevor sie verflüchtigt werden, schmilzt das Metall zu Kügelchen, welche unter der Lupe erkennbar sind.	Unter gleichen Umständen verflüchtigen sich die Arsenringe leicht; das Arsen wird, ohne vorher zu schmelzen, sublimirt.
Der Wasserstoff, in welchem die Verflüchtigung stattfindet, bleibt geruchlos.	Der zum Versuche benutzte Wasserstoff verbreitet Knoblauchgeruch.

Bei Erhitzen in einem langsamen Strome von Schwefelwasserstoff treten folgende Veränderungen ein:

Die Antimonringe werden in rothes oder schwarzes Sulfid verwandelt, fast ohne Platzveränderung des Stoffes.	Die Arsenringe werden in gelbes, flüchtiges Sulfid verwandelt, welches von dem Gasstrome leicht fortgetrieben wird.

Ein durch die Röhren, welche die Sulfide enthalten, geleiteter, getrockneter Strom von gasförmigem Chlorwasserstoff bewirkt:

Das Antimonsulfid verschwindet schnell.	Das Arsensulfid bleibt bestehen.

Die Flecken des Antimons und des Arsens unterscheiden sich durch folgendes Verhalten:

Die Antimonflecken sind in einer concentrirten, schwach alkalischen Lösung von Natriumhypochlorit oder Natriumhypobromit unlöslich.	Die Arsenflecken verschwinden unter dem Einflusse dieses Reagens schnell: $As_4 + 6\,NaOCl + 12\,NaOH =$ $4\,Na_3AsO_3 + 6\,NaCl + 6\,H_2O$, oder $As_4 + 10\,NaOCl + 12\,NaOH =$ $4\,Na_3AsO_4 + 10\,NaCl + 6\,H_2O$.
Mit einem Tropfen Salpetersäure behandelt, geben die Antimonflecken unlösliches Oxyd. Verdampft man den Ueberschuss der Säure und befeuchtet dann den Rückstand mit einer ammoniakalischen Silberlösung, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von reducirtem Silber.	Salpetersäure löst das Arsen auf; die zur Trockne gedampfte Lösung hinterlässt einen Rückstand, welcher mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Trisilberarsenit oder einen braunen Niederschlag von Trisilberarsenat giebt.

Bestimmung des Arsens.

I. Verfahren, welche direct auf Arsenoverbindungen anwendbar sind.

A. Durch Wägung[1]).

1188. I. **Durch Schwefelwasserstoff.** In die mit Salzsäure angesäuerte Lösung wird in der Kälte bei Luftabschluss[2]) Schwefelwasserstoff geleitet. Wenn die Fällung, welche sofort eintritt, vollständig ist, treibt man den Ueberschuss des Reagens durch einen Strom von Kohlensäure aus[3]).

Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Für die Bestimmung lässt er sich in verschiedener Weise benutzen:

1189. 1. *Wägung als Arsenosulfid.* Man wendet ein tarirtes Filter an und wägt den bei 100° getrockneten Niederschlag. Ist zu befürchten, dass er nichtflüchtige Stoffe enthält, so verflüchtigt man ihn durch Glühen, wägt den etwa verbliebenen Rückstand und zieht sein Gewicht von dem zuerst erhaltenen Gewichte ab.

Um ein tarirtes Filter zu vermeiden, kann man auch so verfahren (siehe § 140): Nachdem man den Niederschlag vom Filter möglichst vollständig getrennt hat, löst man die letzten zurückgebliebenen Theilchen in Ammoniak. Ebenso kann man verfahren, um die geringe Menge Sulfid zu entfernen, welche bisweilen an dem Gefässe, in welchem die Fällung geschehen ist, sehr fest haftet. Die ammoniakalische Lösung wird in einer tarirten Schale verdampft; zu dem Rückstande giebt man den bei Seite gestellten Niederschlag, trocknet bei 100° und wägt.

1190. 2. *Durch Oxydation.* Der Niederschlag wird mit einem energischen Oxydationsmittel behandelt, so dass er sich in Form von Arsensäure und Schwefelsäure oder der entsprechenden Alkalisalze löst.

In der Lösung bestimmt man die Schwefelsäure oder Arsensäure.

Zum Lösen und Oxydiren stehen verschiedene Mittel zu Gebote (siehe die Bestimmung der Sulfide), unter welchen die folgenden besonders zu empfehlen sind: Auflösen in Ammoniak und darauf folgende Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd[4]), Auflösen in einem Alkalihydrat und Behandeln mit Chlor oder Brom, oder endlich Auflösen in bromirter Salzsäure oder Salpetersäure[5]).

---

[1]) Siehe die Abhandlungen von Puller: *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 41, und von C. Friedheim und P. Michaelis: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 505.

[2]) Bunsen: *Ann.* **192** (1878), 320.

[3]) Nach Becker (*Arch. der Pharm.* [3] **36** (1898), 287) wäre das Vertreiben des Schwefelwasserstoffs unnöthig.

[4]) A. Classen und O. Bauer: *B.* **16** (1883), 1061; siehe auch A. Carnot: *C. r.* **121** (1895), 20.

[5]) Siehe auch das Verfahren, welches auf der Ueberführung des Sulfides in Arsenpentoxyd (Bäckström: *Z. anal. Ch.* **31** (1892), 663) und Wägung dieses Productes beruht (vergl. Umformungsverfahren, S. 191, § 1205).

1191. II. **Durch Goldchlorid.** Wenn man zu der stark mit Salzsäure angesäuerten Arsenolösung Goldchlorid oder, weil es in reinerem Zustande darzustellen ist, Natriumgoldchlorid setzt, so bildet sich langsam ein Niederschlag von reducirtem Golde. Sammelt und wägt man diesen, so kann man aus seinem Gewichte die entsprechende Menge Arsen berechnen (vergl. die Bestimmung des Antimons, § 1167).

Ein analoges Verfahren basirt auf der Reduction von ammoniakalischer Silbernitratlösung [1]).

B. Durch Titrimetrie [2]).

1192. I. **Durch Jod** [3]). Dieses Verfahren ist die genaue Wiederholung des früher für die entsprechende Bestimmung des Zinns (§ 1145) und die Bestimmung des Antimons (§ 1171) angegebenen Verfahrens, mit dem einzigen Unterschiede, dass der Zusatz eines Alkalitartrates nicht erforderlich ist. Es ist von besonderer Wichtigkeit in so fern, als das Arsenooxyd eine der Grundlagen der Jodometrie bildet (siehe § 1421). Diese Verbindung in vorliegendem Falle zur Titerstellung der Jodlösung zu benutzen, liegt offenbar besonders nahe. Man löst sie zu dem Zwecke in wenig Alkalihydrat, macht die Lösung durch Salzsäure schwach sauer und setzt Alkalibicarbonat [4]) hinzu.

1193. II. **Durch Kaliumdichromat (oder -Chromat)** [5]). Dieses Verfahren ist die Wiederholung des Antimonbestimmungs-Verfahrens (§ 1175) [6]).

1194. III. **Durch Chlorometrie** [7]). Wir haben kennen gelernt, wie man Chromate durch Erhitzen mit Salzsäure und Bestimmen des frei gewordenen Chlors chlorometrisch bestimmen kann (§ 535). Wenn man nun eine bekannte Menge des Kaliumchromates oder -Dichromates einerseits für sich, andererseits in Mischung mit der zu bestimmenden Arsenoverbindung in gleicher Weise behandelt, so findet man aus der Differenz zwischen beiden Bestimmungen das ihr entsprechende Gewicht des Arsens. Ist der Titer der Flüssigkeit, durch welche das Chlor bestimmt wird, bekannt, so genügt es, das aus dem Gemische frei werdende Chlor zu bestimmen, und es ist alsdann die Differenz aus dem berechneten und dem gefundenen Chlor in Rechnung zu ziehen.

Bei diesem Verfahren können viele andere Substanzen an die Stelle der Chromate [8]) gesetzt werden.

[1]) L. Mayer: *J. prakt. Ch.* N. F. **22** (1881), 103.

[2]) Siehe die Abhandlung von E. Waitz: *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 158.

[3]) Vergl. § 1171, S. 166, Fussnote 2, das Verfahren von Györy.

[4]) Man kann auch ohne Bedenken die normalen Alkalicarbonate benutzen. Auch Borax ist statt des Bicarbonates vorgeschlagen worden (J. Wooley: *Pharm. J. and Trans.* [3] **18** (1888), 584).

[5]) F. Kessler: *Pogg. Ann.* **95** (1855), 204, und **118** (1863), 17.

[6]) Ueber die Bestimmung durch Permanganat siehe Waitz: l. cit.; L. Vanino: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 426.

[7]) Bunsen: *Ann.* **86** (1853), 290.

[8]) Siehe auch Jolles: *Z. angew. Ch.* **1888**, 160; derselbe wendet Kaliummanganat in alkalischer Lösung an.

C. Durch Colorimetrie.

1195. Durch Zinn. Wenn man eine salzsaure Arsenolösung mit einem Zinnblech behandelt, so erhält man, wenn es sich nur um Spuren von Arsen handelt, eine bräunliche Färbung der Flüssigkeit, welche man mit der unter gleichen Bedingungen aus einer Lösung, welche eine bekannte Menge Arsen enthält, hervorgerufenen Färbung vergleichen kann[1]).

Dieses Verfahren ist auch auf Arseniverbindungen anwendbar.

Ein dem colorimetrischen nahe stehendes, ebenfalls auf Schätzung mit dem Auge beruhendes Verfahren besteht darin, dass man mit Hülfe des Marsh'schen Apparates einen Arsenring hervorruft, welchen man mit einem aus einer bekannten Menge Arsen unter gleichen Bedingungen erzeugten Ringe vergleicht[2]).

2. Verfahren, welche direct auf Arseniverbindungen anwendbar sind.

A. Durch Wägung.

1196. I. **Durch Schwefelwasserstoff.** Man verfährt wie bei der Bestimmung der Arsenoverbindungen (§ 1188), nur muss die Fällung in der Wärme geschehen (bei etwa 70° C.); da die der Fällung vorhergehende Reduction (siehe § 1183, Nr. 4) langsam von statten geht[3]), muss man den Schwefelwasserstoff lange Zeit einwirken lassen.

C. Friedheim[4]) beschleunigt die Reduction und begünstigt die Fällung, indem er die Arsenilösung mit schwefliger Säure reducirt, darauf in einer Druckflasche (Flasche mit eingeschliffenem Stopfen) mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann die verschlossene und zugebundene Flasche längere Zeit im siedenden Wasserbad erhitzt.

Nach Schiff ist Thioessigsäure bez. deren Ammoniumsalz besonders zur Arsenbestimmung in Arsenaten geeignet, weil dieses Reagens schon in der Kälte reducirend wirkt und sofort Arsenosulfid abscheidet.

Der erhaltene Niederschlag muss von dem ihm beigemischten Schwefel befreit werden. Das kann nicht so gut wie bei den in der Kälte erhaltenen Niederschlägen durch successive Auswaschungen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff geschehen, weil ein Theil des Schwefels in Form von

---

[1]) Et. Olivier: nicht veröffentlichte Versuche, ausgeführt im Laboratorium von Professor De Koninck.

[2]) Sangers: *Am. ch. J.* **13** (1891), 431; F. A. Gooch und H. P. Moseley: *Z. anorg. Ch.* **7** (1894), 127. Siehe auch F. W. Schmidt: *Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 353, und Retgers: das. **4** (1893), 405 u. 439.

[3]) Für eine Fällung und Wägung als As_2S_5 muss man, wie neuere Arbeiten (Neher: *Z. anal. Ch.* **32** (1893), 45; Brauner und Tomiczek: *Monatsh. Ch.* **8** (1887), 607; Thiele: *Ann.* **265** (1891), 65; Piloty und Stock: l. cit.) bestätigen, die Bunsen'sche Vorschrift (l. cit.) genau einhalten, d. h. zuerst in der Wärme, dann bis nach dem Erkalten einen raschen Gasstrom in die schwach salzsaure Arsenilösung einleiten.

[4]) C. Friedheim: *Leitfaden für die quantitative chemische Analyse*, S. 195.

Schwefelwasserstoff[1]) anhaften oder eine andere allotrope Modification(?) angenommen haben soll. Man muss vielmehr den Niederschlag in Ammoniak lösen, dann diese Lösung mit Salzsäure ansäuern und in die Flüssigkeit einige Blasen von Schwefelwasserstoff leiten. Der so erhaltene, mit Schwefel gemischte Niederschlag kann dann in gewöhnlicher Weise behandelt werden (siehe z. B. die Bestimmung des Cadmiums, § 888).

Im Allgemeinen ist das Verfahren für Arseniverbindungen weniger zu empfehlen als das folgende, welches vor allen anderen den Vorzug verdient.

1197. II. **Durch Magnesiummixtur**[2]). Die Lösung wird neutralisirt oder auch schwach ammoniakalisch gemacht; jedoch darf durch das Reagens kein bleibender Niederschlag entstehen; in manchen Fällen kann man auch durch Zusatz von Ammoniumtartrat die Bildung eines Niederschlages verhindern. Jetzt setzt man Magnesiummixtur und dann in kleinen Antheilen, unter Umrühren, ohne dass der Glasstab die Gefässwände berührt (vergl. Bestimmung des Magnesiums, § 416, Bd. I, S. 349, Fussnote 2), einen erheblichen Ueberschuss von Ammoniak hinzu und lässt einige Stunden stehen. Die weitere Behandlung der Fällung erfolgt in der bei der Bestimmung des Magnesiums angegebenen Weise, oder — was vielleicht vorzuziehen wäre — man sammelt den Niederschlag auf einem bei 105° getrockneten, tarirten Filter. Bei dieser Temperatur ist der Niederschlag wasserfrei, während er bei 100° noch $^1/_2$ Mol. Wasser halten soll[3]).

1198. III. **Durch Uranylacetat**[4]). Dieses Verfahren hat vor dem vorigen den Vorzug, dass es auf Arsenate anwendbar ist, welche, wie z. B. ganz besonders diejenigen der Metalle der alkalischen Erden, in Ammoniak unlöslich, dagegen in Essigsäure löslich sind. Leider ist das Verfahren mit anderweitigen misslichen Umständen verbunden und giebt nicht befriedigende Resultate.

Man macht die Lösung durch Alkalihydrat oder durch Ammoniak alkalisch und löst den entstandenen Niederschlag in einem Ueberschusse von Essigsäure. In diese saure Lösung, welche natürlich ganz klar sein muss, giesst man einen Ueberschuss einer Lösung von Uranylacetat und erhitzt sie zum Kochen. Der sich bildende gelatinöse Niederschlag von

---

[1]) C. Friedheim und P. Michaelis: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 526.

[2]) Levol: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **17** (1846), 501; H. Rose: *Pogg. Ann.* **76** (1849), 534; Wood: *Sill. Am. J.* [3] **6** (1873), 368; M. Austin: *Z. anorg. Ch.* **23** (1900), 146 etc. Siehe auch Friedheim und Michaelis: l. cit.

[3]) Es wird empfohlen, wegen der — zwar geringen — Löslichkeit des Ammoniummagnesiumarsenats eine Correction anzubringen, welche von Puller (*Z. anal. Ch.* **10** (1871), 53) auf 1 mgr $AmMgAsO_4, 6H_2O$ für 30 cc des ersten Filtrats, und neuerdings von O. Ducru (*Bull. Soc. ch.* [3] **23** (1900), 904) auf 1 mgr des wasserfreien Salzes für 50 cc der gesammten Flüssigkeit, incl. Waschwasser, taxirt worden ist.

[4]) Werther: *J. prakt. Ch.* **43** (1848), 346; Puller: *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 72.

Uranylammoniumarsenat $(UO_2)NH_4AsO_4$ wird erst durch Decantiren, dann auf dem Filter gewaschen und danach geglüht.

Das Glühen des Niederschlages erfordert Vorsicht, um eine Reduction sowohl zu Arsen als auch der Uranylgruppe zu Uran zu vermeiden. Man trennt deshalb den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter und verascht dieses erst, nachdem man es mit Ammoniumnitrat getränkt hat.

Besser ist es noch, die am Filter haften gebliebenen Partikel mit Salpetersäure in Lösung zu bringen.

Das Glühproduct ist Uranylpyroarsenat, $(UO_2)_2As_2O_7$.

1199. IV. **Durch Wismuthnitrat.** Die Reaction, welche Salkowski zur Bestimmung des Wismuths (siehe § 935) benutzt hat, ist in etwas veränderter Form vor wenigen Jahren auf die Bestimmung der Arsenate angewendet worden [1]).

Die schwache Lösung wird mit einem Ueberschuss von Wismuthnitrat (4—5 Th. auf 1 Th. Arsen) versetzt, gekocht und durch Absitzenlassen des Niederschlages geklärt. Der krystallinische Niederschlag wird auf bei 110° getrocknetem, tarirtem Filter mit verdünnter Salpetersäure (sp. G. 1,33) gewaschen und nach dem Trocknen bei 110° gewogen. Er entspricht der Formel $Bi_2(AsO_4)_2$, H_2O. Nach Carnot sind die Resultate für kleine Mengen Arsen sehr genau.

Wahrscheinlich würde man auch ein gutes Resultat erhalten, wenn man zu der salpetersauren Lösung eine bekannte Menge Wismuth setzt und dann in der bei der Bestimmung dieses Metalles durch Abdampfen etc. angegebenen Weise (siehe § 930) fortfährt. Der geglühte, aus Wismutharsenat und Wismuthoxyd bestehende Niederschlag würde nach Abzug des bekannten Gewichtes von Wismuthoxyd dasjenige des Arsenioxydes geben.

B. Durch Titrimetrie.

1200. I. **Durch Uranylsalze.** Dieses Verfahren, welches auf der Fällung der Arsenate in essigsaurer Lösung durch eine titrirte Lösung von Uranylacetat oder Uranylnitrat beruht, ist dem entsprechenden Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure genau nachgebildet. Da das Verfahren nur für diese letztere von Wichtigkeit ist, verweisen wir bezüglich der Ausführung auf die bei der Phosphorsäure gegebene Beschreibung.

Die Endreaction erkennt man durch einen Tüpfelversuch mit Kaliumferrocyanid, welches mit löslichen Uranylsalzen eine intensiv braune Farbe giebt. Bei den Arsenaten kann der Titer der Uranylsalz-Lösung durch ein bekanntes Gewicht eines reinen Arsenates (Natriumarsenat) oder von Arsenooxyd bestimmt werden; in letzterem Falle muss das Arsenooxyd durch Kochen mit rauchender Salpetersäure vorher in Arsensäure umgewandelt werden.

1201. II. **Durch Silbernitrat.** Man fällt das Arsenat durch einen Ueberschuss von titrirter Silbernitratlösung; in der klaren Flüssigkeit

[1]) Carnot: *C. r.* **121** (1895), 20.

bestimmt man den Silberüberschuss durch Sulfocyanid (§ 1016). Die Schwierigkeit des Verfahrens besteht in der Schaffung der Bedingungen, unter welchen die Fällung des Silberarsenates vollständig ist.

Dieses Verfahren ist auch dahin abgeändert[1]), dass die neutrale Lösung, welche das Arsen als Alkaliarsenat enthält, mit Silbernitrat gefällt, der filtrirte und ausgewaschene Niederschlag in Salpetersäure gelöst und in dieser Lösung das Silber durch Sulfocyanid titrirt wird.

— Unseres Erachtens ist die Titrirung der Arsensäure mit Hülfe von Silberlösung am besten in der Form auszuführen, welche von Crismer[2]) zur Bestimmung der Phosphorsäure mittels Silberlösung beschrieben worden ist.

1202. III. **Durch Jodwasserstoff**[3]). Werden Arsenate mit einem Alkalijodide in Gegenwart von Salzsäure oder, besser noch, direct mit Jodwasserstoff behandelt, so geben sie Jod. Man verfährt wie bei der Bestimmung der Antimoniiverbindungen (§ 1168). Diese Reaction lässt sich besonders umgekehrt zur Bestimmung der Jodide und auch zur Reduction der Arsenate zu Arseniten (§ 1206) benutzen.

C. Durch Colorimetrie.

1203. Man kann die bei den Arsenoverbindungen angegebenen Verfahren (§ 1195) anwenden oder auch, aber weniger gut, wie bei der Bestimmung des Cadmiums (§ 893), die Fällung mittels Schwefelwasserstoff benutzen.

Umformungsverfahren.

Metall[4]).

1204. Man kennt kein Verfahren, durch welches Arsen in elementarem Zustande oder als Legirung direct quantitativ in eine Arsenoverbindung umgeformt werden kann. Leicht erhält man es dagegen in Form von Arsensäure oder von Arsenat, indem man die arsenhaltige Substanz entweder mit einem energisch oxydirenden Lösungsmittel, wie Königswasser oder rauchende Salpetersäure etc., behandelt oder mit einem oxydirenden alkalischen Flusse schmilzt (vergl. § 1181, Nr. 3).

Arsenoverbindungen.

1205. Man kann die Arsenoverbindungen praktisch und quantitativ nicht in der Weise reduciren, dass man das Arsen in elementarem Zu-

[1]) Angegeben von Lunge *(Vademecum)* zur Bestimmung des Arsens in Pyriten. S. auch J. F. Bennet: *J. Am. chem. Soc.* **21** (1899), 431.

[2]) *Bull. Assoc. belge des chim.* **5** (1891/92), 102.

[3]) Williamson: *J. Soc. of Dyers and Colorists* **1896**, 86; F. A. Gooch und J. C. Morris: *Z. anorg. Ch.* **25** (1900), 227; F. A. Gooch und Browning: *Sill. Am. J.* **40** (1890), 66.

[4]) Wir wiederholen, das wir das elementare Arsen nur im Sinne der Analyse als Metall bezeichnen.

stande erhält. Die Arsenoverbindungen kann man in Arseniverbindungen umformen, indem man sie oxydirend schmilzt oder, was allgemeiner anwendbar ist, mit rauchender Salpetersäure oder Königswasser oder Chlor oder Brom oder Kaliumchlorat in Gegenwart von Salzsäure behandelt. Chlor und Brom wirken besonders energisch oxydirend, wenn die Arsenoverbindung in alkalischer Lösung vorhanden ist.

Arseniverbindungen.

1206. Bezüglich der Reduction zu Metall gilt, was wir bei den Arsenoverbindungen soeben bemerkten.

Um Arseniverbindungen zu Arsenoverbindungen umzuformen, lässt man ein saures Reductionsmittel einwirken. Unter diesen nennen wir die schweflige Säure[1]) und ganz besonders das Ferrochlorid[2]) und das Cuprochlorid[3]). Destillirt man eine Arseniverbindung in Gegenwart eines dieser Chloride und eines grossen Ueberschusses von Salzsäure, so geht das Arsen vollständig als Arsenochlorid in das Destillat über, so dass sich oft gleichzeitig Reduction und Scheidung ausführen lässt. Zu demselben Zweck ist auch die Anwendung von Methylalkohol vorgeschlagen worden[4]).

Auch Jodwasserstoff oder ein Alkalijodid in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure[5]) ist anwendbar. Das Arsenat wird in einem Kolben mit einem geringen Ueberschusse einer Lösung von Kaliumjodid versetzt; hierzu fügt man 10 cc verdünnte Schwefelsäure (1:1), verdünnt auf 100 cc und kocht nun die Flüssigkeit auf etwa 40 cc ein. Unter diesen Umständen kann eine geringe Spur Jod zurückbleiben, welche die Flüssigkeit gelb färbt und welche man genau bindet, indem man tropfenweise verdünnte schweflige Säure zusetzt[6]).

Gold.

Eigenschaften des Goldes.

1207. 1*. Das Gold ist im compacten Zustande ein lebhaft gelbes, äusserst dehnbares und glanzvolles Metall mit dem sp. G. 19,3; in feiner Vertheilung ist es braun und glanzlos. Es kann zu so dünnen Blättchen ausgeschlagen werden (Blattgold), dass das Licht hindurchgeht,

[1]) Siehe Holthoff: *Z. anal. Ch.* **23** (1884), 378.

[2]) E. Fischer: *B.* **13** (1880), 1778; Hufschmidt: das. **17** (1884), 2245. Classen und Ludwig (das. **18** (1885), 1110) wenden statt Ferrochlorid Ferrosulfat oder besser Ferro-Ammoniumsulfat an, wenn die Reduction nach der Hufschmidtschen Modification ausgeführt wird.

[3]) Dittmar: *Quant. ch. Anal.* (Glasgow 1887), S. 115.

[4]) Friedheim und Michaelis: *B.* **28** (1895), 1414.

[5]) Gooch und Browning: *Sill. Am. J.* **40** (1890), 66; *Z. anorg. Ch.* **4** (1893), 178.

[6]) Siehe auch die Abhandlung von F. W. Schmidt über die vollständige Austreibung des Arsens als Arsenwasserstoff und Umformung in Arsenooxyd durch Silbernitrat (*Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 545).

und zwar mit grünem Schimmer. Gold ist vor dem Löthrohre schmelzbar zu einer grünlichen Flüssigkeit (Schmelzpunkt 1032 bis 1075°)[1]), aber nicht flüchtig; es ist nicht oxydirbar. Mit Quecksilber bildet es ausserordentlich leicht ein Amalgam.

2. Weder Salzsäure, noch Salpetersäure, noch Schwefelsäure, selbst concentrirte und kochende, noch auch Flusssäure greifen Gold an; ist es mit Metallen, welche in diesen Säuren löslich sind, legirt, so werden nur diese gelöst und Gold bleibt ungelöst zurück. Concentrirte, kochende Schwefelsäure, mit wenig Salpetersäure gemengt, löst Gold zu einer Lösung, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser metallisches Gold wieder ausfällt. Chlor und Brom greifen Gold schon in der Kälte lebhaft an. Daher wirken Königswasser und andere Chlor oder Brom entwickelnde Gemische, z. B. Chloride oder Bromide in Gegenwart von Braunstein und Schwefelsäure, ferner Chlor oder Brom enthaltende Flüssigkeiten, nämlich sogar Chlorwasser oder Bromwasser, lösend auf Gold ein, unter Bildung von Aurichlorid, $AuCl_3$, bez. Auribromid, $AuBr_3$. Die königswässrige Lösung liefert — besonders, wenn beim Lösen viel Salzsäure zugegen war — bei langsamem Verdunsten die langen gelben Nadeln, welche allgemein „Goldchlorid" genannt werden, thatsächlich aber die Verbindung „Chlorwasserstoffaurichlorid": $HCl, AuCl_3, 4H_2O = HAuCl_4, 4H_2O$ darstellen.

3. Kaliumcyanid selbst in sehr verdünnter Lösung (0,1 bis 0,25%) löst ebenfalls das Gold, namentlich in feiner Vertheilung, wenn Sauerstoff zutreten kann; das Lösungsvermögen nimmt daher zu, wenn die Cyanidlösung eine leicht reducirbare Substanz (z. B. Kaliumferricyanid) enthält (Moldenhauer); es bildet sich Kaliumaurocyanid[2]):

$$4Au + 8KCy + 2H_2O + O_2 = 4KAuCy_2 + 4KOH^3).$$

4. Schmelzende Alkalien, sowie schmelzendes Kaliumbisulfat wirken auf Gold nicht ein.

5. Das Gold bildet nur eine Reihe beständiger Salze, die dem Oxyde Au_2O_3 entsprechenden Aurisalze[4]). Wir werden daher hauptsächlich nur diese besprechen und kurzweg als Goldsalze bezeichnen.

---

[1]) 1063,5° nach H. Holborn und A. Day (*Ann.* **321** (1901), welche diese Zahl als Mittelwerth ihrer zahlreichen, äusserst sorgfältigen Schmelzpunkt-Bestimmungen fanden; 1064° nach D. Berthelot: *C. r.* **126** (1898), 473.

[2]) Diese Reaction wird in neuerer Zeit zur Gewinnung des Goldes aus seinen Erzen benutzt; zweifellos kann sie auch zum Nachweise des Goldes dienen.

[3]) Nach G. Bodländer (*Z. angew. Ch.* **1896**, 583) verläuft die Reaction in zwei Phasen, bei deren erster sich Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches in zweiter Phase den Sauerstoff der ersten vertritt:

$$4Au + 8KCy + 4H_2O + 2O_2 = 4KAuCy_2 + 4KOH + 2H_2O_2,$$
$$2Au + 4KCy + H_2O_2 = 2KAuCy_2 + 2KOH.$$

[4]) Das in vorstehender Fussnote 3 angegebene Kaliumaurocyanid scheint eine Ausnahme zu bilden; in ihm ist jedoch nach Bodländer (l. cit., S. 587) das complexe Ion $AuCy_2$ anzunehmen.

Eigenschaften der Goldsalze[1]).

1208. 1. Das braune, zerfliessliche, krystallinische Goldchlorid, $AuCl_3$, und seine Verbindungen mit Salzsäure sowie mit den Alkalichloriden sind die wichtigsten Goldsalze; sie besitzen lebhaft orangegelbe Farbe. Das Goldchlorid ist in Wasser, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Beim Lösen in Wasser bildet sich die Verbindung $AuCl_3$, $H_2O = H_2AuCl_3O$, eine zweibasische Säure, von welcher Salze, z. B. Ag_2AuCl_3O, existiren. Auf ca. 200° erhitzt, zerfällt es in weisses, wasserunlösliches Aurochlorid und Chlor: $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$. Das Chlorwasserstoffaurichlorid $HAuCl_4$, $4H_2O$ (vergl. § 1207, Nr. 2) — ebenfalls Salze bildend, z. B. $AgAuCl_4$ —, in Wasser sowie auch in Aether löslich, zersetzt sich beim Erhitzen in Wasser, Chlorwasserstoff, Chlor, Aurochlorid und Aurichlorid. Hohen Temperaturen ausgesetzt, werden die genannten Goldsalze vollständig zersetzt:

$$2AuCl_3 = 2Au + 3Cl_2.$$

2. Schwefelwasserstoff[2]) fällt in der Kälte aus den sehr verdünnten neutralen oder sauren Goldlösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Sulfid, Au_2S_2. In der Wärme sowie auf concentrirte Lösungen wirkt Schwefelwasserstoff reducirend und fällt Gold.

Mit diesen Fällungen ist die Bildung von Schwefelsäure verbunden:

$$8AuCl_3 + 9H_2S + 4H_2O = 4Au_2S_2 + H_2SO_4 + 24HCl,$$
$$8AuCl_3 + 3H_2S + 12H_2O = 8Au + 3H_2SO_4 + 24HCl.$$

Das Sulfid ist unlöslich in allen Säuren mit Ausnahme von Königswasser; es ist unlöslich in Ammoniumcarbonat.

Es ist fast unlöslich in den normalen Alkalisulfiden, wenig löslich in Ammoniumpolysulfid, leichter löslich in den Polysulfiden des Kaliums und des Natriums; diese Lösungen sind braunroth. Säuren fällen aus ihnen wieder Aurosulfid[3]).

Das normale Ammoniumsulfid reducirt das Goldsulfid:

$$Au_2S_2 + Am_2S = 2Au + Am_2S_3.$$

3. Ammoniumsulfid fällt demnach wie Schwefelwasserstoff, je nach den Bedingungen, das Gold als Sulfid oder als Metall.

4. Ammoniak, in eine Aurilösung gegossen, bildet darin einen schmutzig-gelben Niederschlag, welcher, getrocknet, durch einen Schlag oder bei Einwirkung von Hitze heftig explodirt (Knallgold). Nach früheren Ansichten stellt er ein Aurioxyd-Ammoniak dar, welches sich nach folgender Reaction bildet:

$$2AuCl_3 + 10NH_3 + 3H_2O = Au_2O_3, 4NH_3 + 6NH_4Cl.$$

Nach neueren Ergebnissen hat der Niederschlag wechselnde Zusammensetzung und enthält hauptsächlich die Verbindung $H_2N - Au = NH$.

---

[1]) Siehe L. Vanino und L. Seemann: *B.* **32** (1899), 1968.
[2]) Siehe Antony und Lucchesi: *Gazz. ch. ital.* **19** (1889), 545.
[3]) Siehe Riban: *Bull. Soc. ch.* **28** (1877), 241.

5. Alkalihydrate fällen gelbes, flockiges Aurihydrat, $Au(OH)_3$, in einem Ueberschusse des Reagens löslich unter Bildung der Alkalisalze der frei nicht bekannten Metagoldsäure, AuO(OH), z. B. Kaliummetaaurat, AuO(OK):

$$AuCl_3 + 3\,KOH = Au(OH)_3 + 3\,KCl,$$
$$Au(OH)_3 + KOH = AuO(OK) + 2\,H_2O.$$

Die wässrige Lösung dieser Aurate liefert durch einfache Umsetzung viele Metallaurate, z. B.:

$$AuO(OK) + AgNO_3 = AuO(OAg) + KNO_3.$$

6*. Stannochlorid ruft in Goldlösungen, je nach ihrer Concentration, eine violette bis braunrothe Färbung oder einen Niederschlag von gleicher Farbe hervor, welchen man als Cassius'schen Purpur bezeichnet, über dessen Formel noch gestritten wird. Gewöhnlich nahm man an, dass dieser Purpur ein von fein vertheiltem Golde gefärbtes Stannihydrat ist[1]) (vergl. § 1132, Nr. 9). Er könnte aber auch ein Aurostannioxyd $Au_2Sn_2O_5$ sein, dessen Bildung durch die Formel

$$2\,AuCl_3 + Sn_2Cl_4 + 5\,H_2O = Au_2Sn_2O_5 + 10\,HCl$$

zu erklären wäre. Nach Zsigmondy[2]) ist er ein Gemenge von colloidalem Gold und colloidaler Zinnsäure. Der Niederschlag wird von Ammoniak gelöst, von Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Diese Reaction ist sehr empfindlich; bei einiger Aufmerksamkeit erkennt man durch sie das Gold in einer Lösung von 1 : 5 000 000[3]).

7*. Ferrosulfat und die anderen Ferrosalze bewirken in den schwefelsauren oder salzsauren Goldsalzlösungen in der Kälte sofort eine Fällung von reducirtem Golde:

$$2\,AuCl_3 + 3\,Fe_2(SO_4)_2 = 2\,Au + Fe_2Cl_6 + 2\,Fe_2(SO_4)_3.$$

Der Niederschlag ist braun und pulverig; ist die Lösung sehr verdünnt, so erscheint die Flüssigkeit, in welcher das Gold alsdann suspendirt bleibt, im durchfallenden Lichte blau.

8. Giesst man eine Lösung von Ferrosulfat in eine sehr verdünnte Goldlösung, welche Kalihydrat oder Natronhydrat im Ueberschusse enthält, so nimmt die Flüssigkeit eine Purpurfärbung an. In einer concentrirteren Lösung erhält man einen schwarzen Niederschlag.

9. Oxalsäure reducirt ebenfalls das Aurichlorid; die Reaction verläuft langsam, schneller beim Erwärmen:

$$2\,AuCl_3 + 3\,H_2C_2O_4 = 2\,Au + 6\,HCl + 6\,CO_2.$$

Das reducirte Gold ist gelb und glänzend. Die Reduction wird durch die Gegenwart von Salpetersäure oder von grossen Mengen Salzsäure beeinträchtigt.

10. Schweflige Säure reducirt die Goldlösungen, so dass das

[1]) Ueber die lösliche Modification siehe E. A. Schneider: *Z. anorg. Ch.* 5 (1894), 80.

[2]) *Ann.* **301** (1898), 361.

[3]) T. K. Rose: *Ch. N.* **66** (1892), 271.

Licht mit blauer Farbe durchscheint; beim Kochen scheidet sich braunes, pulveriges Gold ab.

10a. Salpetrige Säure sowie auch Stickoxyd reduciren Goldsalzlösungen ebenfalls zu metallischem Gold.

11. Auch durch Hydroxylaminchlorhydrat, durch Formaldehyd oder Wasserstoffsuperoxyd, letztere in alkalischer Lösung, werden Goldlösungen gefällt. Wasserstoffsuperoxyd giebt dabei einen schwarzen Niederschlag; wenn die Lösung sehr verdünnt ist, so erhält man nur eine mehr oder weniger tiefe Blaufärbung, welche noch bei 0,03 mgr Gold in 10 cc Flüssigkeit deutlich ist[1]).

12. In Goldchloridlösungen bewirkt aufgeschlämmtes Mercurioxyd einen beim Erwärmen schnell sich zusammenballenden Niederschlag[2]) (Goldoxyd?). Ebenso liefern überschüssiges Magnesiumoxyd (besser basisches Magnesiumcarbonat) oder Zinkoxyd in siedender Goldchloridlösung braune Niederschläge, welche beim Behandeln mit Salpetersäure gelbrothes Aurihydrat zurücklassen[3]).

13. Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid bewirken in den Goldlösungen keine Fällungen; es bilden sich leicht lösliche Doppelchloride (vergl. § 1219, Nr. 12) bez. die Alkalisalze des Chlorwasserstoffaurichlorids $HAuCl_4$.

13a. Kaliumjodid liefert unter Jodabscheidung gelbgrünes Aurojodid; die Flüssigkeit färbt sich hierbei braunschwarz.

14. Kaliumcyanid giebt einen gelben, im überschüssigen Fällungsmittel löslichen Niederschlag; Kaliumferrocyanid erzeugt eine smaragdgrüne Färbung.

15. Fast alle unedlen Metalle — ausserdem Blei, Quecksilber, Silber und Platin — fällen das Gold aus seinen Lösungen, wobei sie oft wie vergoldet erscheinen. Setzt man zu einigen Tropfen Goldchloridlösung wenig Arsensäure, darauf einige Tropfen Ferrichlorid und ebensoviel Salzsäure, dann etwas Wasser und giebt nun ein Stück Zink hinein, so entsteht allmählich eine Purpurfärbung[4]).

16. Auf Kohle, mit Soda erhitzt, werden die Goldverbindungen leicht reducirt; man erhält gelbe, glänzende Flitter, welche bei hoher Temperatur zu Kügelchen schmelzen.

Bestimmung des Goldes.

A. Durch Wägung.

1209. Das Gold wird immer in metallischem Zustande bestimmt;

[1]) L. Vanino und L. Seemann: l. cit., S. 29 u. 361.

[2]) L. Hoffmann und G. Krüss: *Ann.* **238** (1887), 66.

[3]) Pelletier: *Ann. de ch. et de phys.* **15** (1820), 5 u. 113; siehe auch Wittstein: *Jahresber.* **1866**, 264.

[4]) Carnot: *C. r.* **97** (1883), 105. Die Reaction ist noch bei 0,0001 gr Gold in 100 cc Flüssigkeit empfindlich.

die Verfahren unterscheiden sich nur durch die Mittel, welche es in dieser Form liefern.

1210. I. **Durch Glühen.** Man erhitzt die Substanz, entweder für sich oder, um die Reduction zu begünstigen, mit reinem Ammoniumoxalat, oder im Wasserstoffstrom, in einem Porzellantiegel.

Wenn kein anderer feuerbeständiger Stoff zugegen ist, so erhält man das Gold unmittelbar in reinem Zustande.

Ist ein fremder feuerbeständiger Stoff zugegen, welcher in Wasser, in Salzsäure oder in Salpetersäure löslich ist, so muss man das Glühproduct mit einem dieser Lösungsmittel behandeln und das zurückbleibende Gold vor seiner Wägung durch Decantiren auswaschen.

Dieses Verfahren ist das einfachste und beste und kann auch zur Bestimmung des Goldes im Chlorid, Sulfid u. s. w. angewandt werden.

1211. II. **Durch Schwefelwasserstoff.** Die verdünnte und von Salpetersäure freie Lösung wird kalt oder warm [1]) mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Der ausgewaschene Niederschlag wird durch Glühen vollständig reducirt.

1212. III. **Durch Magnesium** [2]). Man fällt durch Magnesium das Gold als Metall, wäscht es, event. unter Zusatz von Salzsäure, aus, glüht und wägt es.

1213. IV. **Durch andere Verfahren der Fällung in metallischem Zustande.** Man giesst in die von Salpetersäure freie — event. also durch mehrmaliges Abdampfen mit Salzsäure von Salpetersäure befreite — Lösung die Lösung eines Ferrosalzes (Chlorid oder Sulfat) im Ueberschusse und lässt an einem mässig warmen Platze absitzen. Das gefällte Gold wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser, welchem etwas Salzsäure zugesetzt ist, ausgewaschen und nach dem Veraschen des Filters gewogen. Levol empfiehlt statt des Ferrosalzes Antimoniochlorid in ziemlich stark salzsaurer Lösung.

Will man in die Lösung kein Metallsalz bringen, so wendet man schweflige Säure oder Oxalsäure (auch Ammoniumoxalat) als Fällungsmittel an. Man setzt diese Reagentien im Ueberschusse zu, giesst dann etwas Schwefelsäure hinein und erwärmt lange Zeit mässig. Enthält die Goldlösung viel Salzsäure, so muss man den Ueberschuss durch Abdampfen vorher entfernen, weil anderen Falles die Fällung leicht unvollständig bleibt (vergl. § 1208, Nr. 9).

Winkler [3]) hat Hydroxylaminchlorhydrat zur Fällung des Goldes sehr empfohlen. Ebenso sind Formaldehyd [4]) wie auch Wasserstoffsuperoxyd [5]) vorgeschlagen worden (vergl. § 1208, Nr. 11).

1214. V. **Durch Mercurioxyd.** Bei den soeben beschriebenen

[1]) Fällt man warm, so enthält der Niederschlag schon reducirtes Gold (vergl. § 1208, Nr. 2).

[2]) C. Scheibler: *B.* **2** (1869), 295; A. Villiers und F. Borg: *C. r.* **116** (1893), 1524; vergl. § 1223.

[3]) *B.* **22** (1889), 890; siehe auch Lainer: *Monatsh. Ch.* **12** (1891), 639.

[4]) L. Vanino: *B.* **31** (1898), 1763.

[5]) L. Vanino und L. Seemann: *B.* **32** (1899), 1968.

Verfahren scheidet sich das Gold in so fein vertheiltem Zustande ab, dass leicht ein geringer Theil durch das Filter geht. Um dem Uebelstande vorzubeugen, haben L. Hoffmann und G. Krüss empfohlen, das Gold aus der Chloridlösung durch aufgeschlämmtes Mercurioxyd zu fällen (vergl. § 1208, Nr. 12). Der beim Erwärmen sich zusammenballende Niederschlag lässt sich gut filtriren und auswaschen. Durch Glühen verjagt man das beigemischte Mercurioxyd und erhält als Rückstand reines Gold, welches gewogen wird.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist selbstverständlich nur dann möglich, wenn die Lösung keine anderen durch dasselbe Reagens fällbaren Metallsalze enthält.

1215. VI. **Durch Elektrolyse**[1]). Man setzt zu der Goldlösung Kaliumcyanid in geringem Ueberschusse und elektrolysirt sie mit einem sehr schwachen Strom, welcher nur 0,025 bis 0,035 cc Knallgas in der Minute giebt. Das Gold scheidet sich als glänzender zusammenhängender Niederschlag ab, welcher bei unterbrochenem Strom schnell ausgewaschen wird. Um das niedergeschlagene Gold von der Elektrode zu entfernen, muss man es in Königswasser[2]) lösen. Da Königswasser auch die Platinelektrode angreift, sucht man diese zu schützen, indem man sie, bevor sie tarirt wird, mit einer Schicht von Silber, welche man elektrolytisch auf ihr niederschlägt (siehe § 1010), überzieht und das Lösungsmittel nicht länger, als nothwendig ist, einwirken lässt.

1216. VII. **Dokimastische Bestimmung**[3]). In derselben Weise, wie wir beim Silber beschrieben (§ 1003), schmilzt man die Substanz unter Zusatz geeigneter Flussmittel mit Bleioxyd und Kohle in einem Thontiegel oder in einem eisernen Tiegel[4]) auch zur Bestimmung des in der Regel nur sehr geringen Goldgehaltes in Erzen oder ähnlichen Stoffen; man erhält einen Bleiregulus, welcher, nachdem er von der Schlacke getrennt ist, auf der Capelle im Muffelofen abgetrieben wird. Bei dieser letzteren Operation muss man zuletzt eine höhere Temperatur anwenden, als bei der Cupellation des Silbers, weil das Gold schwerer schmelzbar ist als dieses.

Es kommt so gut wie niemals vor, dass goldhaltige Stoffe frei von Silber sind; man erhält daher durch Cupellation eine Legirung beider Metalle. Behandelt man diese in dünnen Platten mit Salpetersäure, so löst sich nur das Silber und ungelöst bleibt das Gold, welches durch Decantiren mit heissem Wasser ausgewaschen wird.

---

[1]) A. Classen: op. cit. S. 98, dass. 4. Aufl. (1897), S. 189; J. Riban: op. cit. S. 138.

[2]) Dupré (Classen: op. cit. 4. Aufl. (1897), S. 189) wendet zur Lösung des Goldes Chromsäureanhydrid in gesättigter Natriumchloridlösung, Smith (*Ch. Centrbl.* [4] **3** (1891) I, 811) Kaliumcyanidlösung an.

[3]) Auf manche Einzelheiten, welche auf das Gelingen des Versuches von Einfluss sind, gehen wir hier nicht weiter ein, sondern verweisen auf die Speciallitteratur (siehe Bd. II, S. 91, Fussnote).

[4]) Ist Blei bereits in genügender Menge vorhanden, so unterbleibt ein weiterer Zusatz. — Geschwefelte Erze werden am besten in einem eisernen Tiegel geschmolzen; benutzt man einen Thontiegel, so setzt man einige eiserne Nägel zu.

Dieses Verfahren ist aber nur dann direct anwendbar, wenn die Legirung nicht mehr als höchstens 28 % Gold enthält bez. 1 Th. Gold auf 2,5 Th. Silber; ist die Legirung goldreicher, so muss sie vorher mit etwas Blei und so viel Silber, dass höchstens der oben bezeichnete Goldgehalt erreicht wird, auf einer Capelle zusammengeschmolzen und nochmals cupellirt werden[1]).

Legirungen von Gold mit Blei, mit Wismuth oder mit Kupfer werden, wie die Legirungen des Silbers mit denselben Metallen (siehe § 1002), mit oder ohne Zusatz von Blei auf der Capelle abgetrieben.

B. Durch Titrimetrie.

1217. Durch Kaliumoxalat. G. B. Franceschi reducirt die Goldlösung durch eine bekannte, im Ueberschuss angewandte Menge von Kaliumoxalat und titrirt den Ueberschuss mit Kaliumpermanganat zurück[2]).

Platin.

Eigenschaften des Platins.

1218. 1. Das Platin ist ein graues, dehnbares Metall mit dem sp. G. 21,48. Es ist vor dem Löthrohre nicht zum Schmelzen zu bringen. Sein Schmelzpunkt liegt etwas unterhalb 2000°. An der Luft ist es, auch bei hoher Temperatur, nicht oxydirbar.

2. Einfache Säuren sind ohne Einwirkung auf Platin; ist es jedoch mit einer genügenden Menge von Silber legirt, so wird es gleichzeitig mit diesem letzteren Metalle von Salpetersäure gelöst, während heisse concentrirte Schwefelsäure in diesem Fall nur Silber löst. Königswasser und Gemische, welche Chlor entwickeln, lösen es, indem Platinichlorid, $PtCl_4$, bez. Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6, entstehen.

3. Schmelzende Alkalibisulfate greifen es nicht an[3]).

4. Schmelzende Alkalihydrate bilden mit Platin eine gelbe lösliche Verbindung (Kaliumplatinat, K_2PtO_3); ein Zusatz von Nitrat begünstigt diese Einwirkung. Alkalisuperoxyde greifen Platin ebenfalls an.

[1]) Man bezeichnet dieses Verfahren mit dem althergebrachten Ausdrucke „Inquartation", welcher dadurch entstanden ist, dass man früher als höchsten zulässigen Goldgehalt der Gold-Silber-Legirung 25 % annahm; für das gesammte Verfahren (Inquartation und Behandeln mit Salpetersäure) hat man den technischen Ausdruck „Scheidung durch die Quart". — Vergl. auch hierüber die Specialwerke über Probirkunst u. s. w.; ebenso verweisen wir auf den Artikel „Gold" in Muspratt: *Theoretische, praktische und analytische Chemie*, 4. Aufl., Bd. III (Braunschweig 1889—91).

[2]) *Boll. chim. farm.* **33** (1894), 35. Ueber die Bestimmung des Goldes durch Jodometrie siehe H. Peterson: *Z. anorg. Ch.* **19** (1899), 59, sowie F. A. Gooch und F. A. Morley: ebendas. **22** (1900), 200.

[3]) Im Handel findet man indessen häufig Platintiegel, welche von schmelzendem Kaliumbisulfat merklich angegriffen werden: löst man die geschmolzene Masse in Wasser, so ruft Schwefelwasserstoff in dieser Lösung einen bräunlichen Niederschlag hervor. (Meineke.)

5. Schmelzende Alkalicarbonate greifen das Platin langsam und nur sehr wenig an, z. B. wenn man die Schmelzung in einem Gefässe aus diesem Metalle vornimmt; mit Wasser aufgenommen, giebt die geschmolzene Masse eine nur ganz schwach gelb gefärbte Lösung[1]).

6. Auch eine Mischung von Sand und Kohle greift in der Hitze Platin stark an, indem sich sprödes Siliciumplatin bildet.

7. Das Platin bildet Platinosalze, z. B. Pt_2Cl_4, und Platinisalze, wie $PtCl_4$; letztere sind die beständigsten und analytisch wichtigsten; sie sind gemeint, wenn wir von „Platinsalzen" sprechen werden.

Eigenschaften der Platinsalze.

1219. 1. Die einzigen wichtigen Platinsalze sind das Chlorid und die Doppelchloride (Chlorplatinate), welche jenes mit den Chloriden der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden bildet. Das bei der Analyse vielfach Anwendung findende sog. Platinchlorid ist als die Säure H_2PtCl_6, Wasserstoffplatinchlorid, aufzufassen, von welcher sich die Doppelchloride, z. B. das Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6, ableiten[2]).

Die Platinsalze sind gelb oder bräunlichgelb; bei hoher Temperatur erleiden sie Zersetzung:

$$PtCl_4 = Pt + 2\,Cl_2.$$

2. Schwefelwasserstoff[3]) ruft in kalten Platinlösungen zunächst eine braunschwarze Färbung hervor; mit der Zeit erhält man einen braunen Niederschlag von Platinisulfid, der jedoch meist mit metallischem Platin gemengt ist:

$$PtCl_4 + 2\,H_2S = PtS_2 + 4\,HCl.$$

Beim Kochen entsteht der Niederschlag schnell.

Das Platinsulfid zeigt fast dieselben Löslichkeitserscheinungen wie das Goldsulfid (siehe § 1208, Nr. 2)[4]). Die Löslichkeit des Platinsulfides in Alkalisulfiden oder Alkalipolysulfiden wird durch Gegenwart von Sulfiden der Cadmium- oder Arsengruppe erhöht. Die Lösungen des Platinsulfids in Alkalisulfiden werden durch Säuren leichter zersetzt, wenn andere Sulfosalze, z. B. des Antimons, Arsens oder Zinns, gleichzeitig mit dem Platin in Lösung sind.

3. Ammoniumsulfid bewirkt unmittelbar Fällung von Platinsulfid.

4. Ammoniak, in kleiner Menge in eine Lösung von Platinchlorid bez. Platinchlorwasserstoffsäure gegossen, fällt aus derselben gelbes Ammoniumplatinchlorid; giesst man dagegen die Lösung von Platinchlorid in einen Ueberschuss von Ammoniak, so entsteht kein Niederschlag; die Flüssigkeit wird beim Erwärmen farblos.

5. Kalihydrat bewirkt eine Fällung von Kaliumplatinchlorid, welches

[1]) De Koninck: *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 569. Siehe auch Bd. I, S. 67, § 69.
[2]) Siehe Bd. I, S. 277, Fussnote 3.
[3]) Siehe V. Antony und A. Lucchesi: *Gazz. ch. ital.* **26** (1896) I, 218.
[4]) Riban: *Bull. Soc. ch.* **28** (1877), 241.

selbst in der Wärme nur in geringem Maasse in einem Ueberschusse des Reagens löslich ist.

Natronhydrat bewirkt keinen Niederschlag.

6. Stannochlorid färbt die Platinlösungen braun, in Folge einer Bildung von Platinochlorid, Pt_2Cl_4:

$$2\,PtCl_4 + Sn_2Cl_4 = 2\,SnCl_4 + Pt_2Cl_4.$$

7. Ferrosulfat, Oxalsäure, schweflige Säure reduciren die angesäuerten Platinlösungen nicht (vergl. § 1208, Nr. 7 ff.).

8. In Gegenwart von Natronhydrat entsteht durch ein Ferrosalz ein schwarzer Niederschlag von reducirtem Platin und Eisenhydroxyden; man isolirt ersteres durch Behandeln des Gemisches mit Salzsäure (vergl. § 1208, Nr. 8).

9. Kaliumjodid färbt verdünnte und kalte Lösungen tief dunkelbraun; beim Erwärmen entsteht ein schwarzer Niederschlag von Platinijodid (vergl. § 1208, Nr. 13a).

10*. Mit der Lösung eines Formiats erhitzt, werden die Platinsalze unter Abscheidung von schwarzem metallischem Platin zersetzt (vergl. Bd. I, S. 285):

$$PtCl_4 + 2\,HCOONa = Pt + 2\,NaCl + 2\,HCl + 2\,CO_2.$$

11. Auch von Mercurochlorid werden sie reducirt:

$$PtCl_4 + 2\,Hg_2Cl_2 = Pt + 4\,HgCl_2.$$

12*. Concentrirte Lösungen von Kaliumchlorid bez. Ammoniumchlorid rufen in sauren und kalten Platinlösungen gelbe Niederschläge von den Doppelchloriden K_2PtCl_6 bez. Am_2PtCl_6 hervor, deren Eigenschaften wir schon früher beschrieben haben (siehe Bd. I, § 304, Nr. 3, und § 387, Nr. 3).

13. Auf Kohle mit Soda erhitzt, geben die Platinverbindungen Platin in Form grauer Partikelchen, welche nicht schmelzbar und nicht oxydirbar sind und von dem Magneten nicht angezogen werden.

Bestimmung des Platins.

A. Durch Wägung.

1220. I. **Durch Glühen.** Man verfährt wie bei der Bestimmung des Goldes (§ 1210); die Reduction wird durch Oxalsäure oder dadurch, dass man unter Wasserstoff im Rose'schen Tiegel glüht (siehe Bestimmung des Kaliums, Bd. I, § 307, S. 285), begünstigt.

1221. II. **Durch Ammoniumchlorid.** Die concentrirte und nicht zu saure Platinlösung wird erhitzt und mit einem Ueberschusse einer concentrirten und heissen Lösung von Ammoniumchlorid versetzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag auf ein Filter gebracht, mit einer kalten und gesättigten Lösung von Ammoniumchlorid ausgewaschen, getrocknet und in einem Porzellantiegel vorsichtig geglüht.

Das zurückbleibende Glühproduct ist metallisches, schwammförmiges Platin, welches gewogen wird (siehe § 395).

1222. III. **Durch Schwefelwasserstoff.** Die Fällung geschieht durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse, von Salpetersäure freie Lösung. Das Sulfid wird durch Glühen zu Metall reducirt.

1223. IV. **Durch Magnesium.** Die neutrale Platinlösung wird warm mit Magnesium unter den in § 310 angegebenen Bedingungen behandelt. Das gefällte Platin wird mit Essigsäure ausgewaschen und gewogen [1]).

1224. V. **Durch ein Formiat.** Die neutrale oder schwach saure Lösung wird mit einem löslichen Formiat, z. B. Natriumformiat, erwärmt. Das gebildete Platin wird auf einem Filter gesammelt, geglüht und gewogen.

1224a. VI. **Durch Mercurochlorid.** Metallisches Platin wird erhalten durch Kochen der Lösung mit einem kleinen Ueberschusse von Mercurochlorid. Der Platinniederschlag wird durch Glühen vom anhaftenden Mercurosalz befreit.

1224b. VII. **Durch Ferrohydrat.** In saurer Lösung wird Platin durch Ferrosalze nicht gefällt; wohl aber reducirt Ferrohydrat die Alkaliplatinate. Diese Reaction wendet man, wie folgt, an: Man setzt zu der Platinlösung ein Ferrosalz (Chlorid oder Sulfat) in geringem Ueberschusse, dann einen Ueberschuss von Natronhydrat oder Natriumcarbonat, und kocht; behandelt man nun das Gemisch mit Salzsäure, so werden die Eisenhydrate gelöst, während das reducirte Platin ungelöst zurückbleibt; man sammelt dieses auf einem Filter und wägt es. Zum Auswaschen benutzt man, wie stets, wenn Eisensalze zu entfernen sind, mit Salzsäure angesäuertes Wasser; ohne diese Vorsicht bleibt das Filtrirpapier, besonders am Rande, leicht mit Ferrisalz imprägnirt.

1225. VIII. **Durch Elektrolyse** [2]). Das Platin muss als Chlorid vorhanden sein; man setzt zu der Lösung 2% ihres Volumens verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 5 Vol. Wasser) und elektrolysirt mit einem Strome von 0,01 bis 0,03 Ampère auf den Quadratdecimeter bedeckter Fläche. Unter diesen Umständen schlägt sich das Platin als zusammenhängender Ueberzug nieder; es kann bei unterbrochenem Strome ausgewaschen werden. Der elektrolytische Ueberzug haftet sehr fest an der Elektrode; man braucht ihn nur mittels Seesand und etwas Wasser zu glätten, um die Schale von Neuem zu benutzen.

Will man die Elektrode durch einen so gewonnenen Ueberzug nicht dauernd verändern, so verfährt man wie beim Golde (§ 1215).

B. Durch Titrimetrie.

1225a. Durch Silbernitrat. Auf Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid — frei von fremden Chloriden — kann das für die Bestimmung des Kaliums (Bd. I, § 311) beschriebene Verfahren Anwendung finden [3]).

---

[1]) Scheibler: *B.* **2** (1869), 295; A. Villiers u. F. Borg: *C. r.* **116** (1893), 1524.

[2]) A. Classen: op. cit. S. 98, dass. 4. Aufl., S. 194; von Miller und Kiliani: op. cit. S. 262; J. Riban: op. cit. S. 140.

[3]) De Koninck: *Ch.-Z.* **19** (1895), 901.

Aufsuchung der Metalle der Arsengruppe in Gemischen.

1. Aufsuchung von Zinn, Antimon und Arsen.

1226. Bei einer allgemeinen Analyse, bei welcher man die Metalle in bestimmte Gruppen scheidet, erhält man die genannten Metalle als Sulfide, und alle Aufsuchungsmethoden beruhen auf den Eigenschaften dieser Verbindungen. Um diese Methoden in dem einfachsten Falle, welchen wir an dieser Stelle besprechen, anzuwenden, muss man daher in erster Linie durch Schwefelwasserstoff fällen. Diese Operation erfordert einige Vorsicht. Die vollständige Fällung des Arsens der Arseniverbindungen gelingt nur in der Wärme und bei längerer Einwirkung des Reagens, oder besser, nachdem die Arseniverbindung vorher durch schweflige Säure, von welcher ein etwa angewandter Ueberschuss sorgfältig durch Kochen zu entfernen ist, in die Arsenoverbindung übergeführt worden ist; Zinn und Antimon werden vollständig nur gefällt, wenn die Lösung kalt, verdünnt und schwach sauer ist.

Setzt man zu der ursprünglichen Lösung Wasser, so kann ein Niederschlag von basischen Salzen entstehen; wenngleich diese bei dauernder Einwirkung des Reagens ebenfalls in Sulfide übergeführt werden, so ist es doch besser, ihre Entstehung zu vermeiden. Das folgende Verfahren trägt diesen verschiedenen Umständen Rechnung und giebt befriedigende Resultate.

Die saure, ziemlich concentrirte Lösung wird kalt mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann, unter fortgesetztem Einleiten eines langsamen Stromes von Schwefelwasserstoff, auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn das Arsen vollständig gefällt ist, lässt man erkalten und leitet wieder Schwefelwasserstoff ein, während man die Lösung allmählich durch Zusatz von kaltem Wasser in jeweilig geringen Mengen verdünnt.

Wenn die Lösung frei von Arseniverbindungen ist oder diese vorher reducirt worden sind[1]), so verfährt man in gleicher Weise, nur mit dem Unterschiede, dass das Erwärmen unterbleiben kann.

An die Stelle des Schwefelwasserstoffes kann man die von Schiff vorgeschlagene Thioessigsäure oder das haltbarere Ammoniumthioacetat treten lassen. Dieses Reagens hat beim Vorhandensein von Arseniverbindungen den Vorzug, dass dieselben bei mässigem Erwärmen sofort als Arsenosulfid gefällt werden (siehe § 1183, Nr. 5). Unter den gleichen Umständen werden Zinn und Antimon ebenfalls unmittelbar gefällt

[1]) Wirkt die Lösung auf Kaliumpermanganat oder Jodstärke reducirend, so braucht man dieselbe natürlich nicht mit schwefliger Säure zu reduciren, bläut sie dagegen eine Mischung von Stärkekleister und einem löslichen Jodide, so ist sie zu reduciren. Eine stannochloridhaltige Lösung braucht also nicht mit schwefliger Säure behandelt zu werden. Trotzdem erinnern wir daran, dass, falls dies doch geschieht, eine Fällung von Schwefel oder Sulfiden enstehen würde (vergl. § 1132, Nr. 17).

Der Sulfidniederschlag, dessen Farbe bereits einige weitere Fingerzeige geben kann, wird auf ein Filter gebracht und ausgewaschen, nachdem man sich von der Vollständigkeit der Fällung in der bei der Fällung der Sulfide der Cadmiumgruppe angegebenen Weise (§ 1021) überzeugt hat.

1227. Erstes Verfahren. Durch Salzsäure und Eisen. Den gut ausgewaschenen Niederschlag der Sulfide entfernt man vom Filter und behandelt ihn so lange warm mit concentrirter Salzsäure, bis jegliche Schwefelwasserstoff-Entwickelung aufgehört hat; die Sulfide des Zinns und des Antimons werden aufgelöst, während das Arsensulfid, mit Schwefel gemengt, zurückbleibt. Man trennt letztere von der Zinn-Antimonlösung durch Filtration, nachdem man der Lösung etwas Wasser zugesetzt und das Filter, um es gegen die starke Säure zu schützen, mit Wasser stark durchnässt hat.

Um in dem Rückstande das Arsen mit Sicherheit nachzuweisen, behandelt man ihn mit etwas Königswasser oder Bromwasser und setzt zu der Lösung reichlich Ammoniak und Magnesiummixtur, um den weissen Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Arsenat zu erhalten, welchen man an seiner charakteristischen Krystallform (quadratisches System) unter dem Mikroskop als Ammonium-Magnesium-Arsenat identificiren kann; bringt man diesen auf ein Filter, wäscht ihn aus und befeuchtet ihn mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat, so wird das weisse Doppelarsenat in rothbraunes Silberarsenat verwandelt.

Nach Verjagen des überschüssigen Königswassers oder Broms — durch Eindampfen — kann ein Theil der Arsensäurelösung auch im Marsh'schen Apparat auf Arsen untersucht werden.

Man kann den Rückstand auch prüfen, indem man ihn in einem geschlossenen Rohre mit Kaliumcyanid behandelt: die Gegenwart von Arsen macht sich durch den Arsenring (vergl. jedoch hierzu § 1182, Nr. 22) kenntlich.

In das saure Filtrat des Arsenisulfid-Rückstandes bringt man nach Abdampfen des grössten Theiles des Salzsäure-Ueberschusses feinen Eisendraht oder feine Nägel; die Lösung nimmt anfangs oft eine gelbliche Färbung[1]) an; das Antimon wird langsam, jedoch vollständig, in Form von schwarzen Flöckchen gefällt, während das Zinn als Stannochlorid gelöst bleibt[2]).

---

[1]) Die Ursache dieser Färbung ist bisher unerklärt. Von Ferrichlorid kann sie nicht herrühren, da dieses Salz in Anwesenheit des gleichzeitig gebildeten Stannochlorids nicht bestehen könnte. Sie ist überhaupt nicht hellgelb wie die einer Ferrilösung, sondern eher bräunlich. Vielleicht dürfte man die Ursache in der Anwesenheit eines fremden Körpers oder vielleicht des Kohlenstoffs aus dem Eisen (?) suchen. Diese Färbungen sind auch mit Stannochlorid ohne Gegenwart von Antimon erhalten worden. (De Koninck: nicht veröffentlichte Beobachtungen.)

[2]) Gaulthier de Claubry: *C. r.* **23** (1846), 101; A. W. Clasen: *Z. anal. Ch.* **4** (1865), 440; Attfield: das. **9** (1870), 107; Tookey: *J. prakt. Ch.* **88** (1863), 435.

Das Antimon wird auf ein kleines Filter gebracht. Sind die Flöckchen in so geringer Menge vorhanden, dass man vermuthen kann, sie stammen von kohliger, vom Eisen hinterbliebener Masse, so behandelt man sie mit einigen Tropfen Königswasser oder einer Lösung von Brom in Salzsäure oder eines Gemisches von Salpetersäure und Weinsäure und prüft die Lösung mit Schwefelwasserstoff, um event. den charakteristischen Niederschlag von orangerothem Antimonsulfid zu erhalten.

In das Filtrat der schwarzen Antimonflocken (die saure Stannochloridlösung) wird, nachdem der grosse Ueberschuss von Säure abgestumpft ist, Schwefelwasserstoff geleitet. Zinn wird als braunes Stannosulfid gefällt.

Es ist zu empfehlen, zuerst an einem kleinen Theile der salzsauren Lösung der ursprünglichen Sulfide einen Versuch mit Cadmium und einem Platinstreifen auszuführen (vergl. § 1228) und diesem erst die Behandlung mit Eisen folgen zu lassen.

1228. Zweites Verfahren. Durch Salzsäure und Cadmium (Zink). Nachdem das Arsen, wie im vorigen Paragraphen angegeben, durch Behandeln der Sulfide mit concentrirter Salzsäure abgeschieden ist, bringt man in die mässig verdünnte Lösung ein kleines Stück Cadmium[1]) und einen Streifen Platinblech, so dass beide in Berührung stehen. Ist Antimon in der Lösung, so bildet sich auf dem Bleche ein schwarzer Ueberzug von reducirtem Antimon[2]).

Nach längerem Stehen scheidet sich auch das Zinn in Form kleiner Nadeln oder krystallinischer Blättchen ab.

Ist die Fällung beider Metalle beendet, so verdünnt man die saure Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag entstanden ist, lässt absitzen und decantirt die klare Flüssigkeit, welche man vorläufig bei Seite stellt; das ungelöste Cadmium sowie das Platinblech nimmt man heraus und behandelt die gefällten Metalle mit concentrirter Salzsäure, welch letztere nur das Zinn zu Stannochlorid löst, das Antimon aber nicht angreifen soll.

In der Lösung findet man das Stannochlorid durch einen Ueberschuss von Mercurichlorid, welches einen weissen Niederschlag von Mercurochlorid giebt.

Die zurückgebliebenen Metallflocken kann man, wie im vorigen Paragraphen angegeben, nach dem Auflösen mit Schwefelwasserstoff auf Antimon prüfen.

Findet man in dem Metallniederschlage kein Zinn, so kann die Schuld darin liegen, dass man der Fällung durch Cadmium (oder Zink) nicht genügend Zeit gegönnt hat oder dass die Lösung zu sauer war. Es ist daher zu empfehlen, die bei Seite gestellte Lösung mit Mercuri-

[1]) In Ermangelung von Cadmium kann man auch Zink anwenden. Fleitmann, von dem das Verfahren herrührt (*Ann.* **77** (1851), 126), verwandte zur Fällung Zink.

[2]) R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 444.

chlorid zu prüfen; denn wenn das Zinn nicht gefällt worden ist, so ist es doch sicher in Stannochlorid übergeführt.

— Dieses zweite Verfahren ist weniger empfehlenswerth als das erste, wenigstens dann, wenn das zu analysirende Gemisch verhältnissmässig nur wenig Zinn enthält; auch bietet das erste Verfahren den Vortheil, dass das Zinn durch eine directe Reaction nachgewiesen werden kann.

1229. Drittes Verfahren. Durch Ammoniumbicarbonat. Die vom Filter getrennten Sulfide werden mit einer wässrigen, concentrirten Lösung von Ammoniumbicarbonat oder auch -Sesquicarbonat[1]) bei Wasserbadtemperatur digerirt: das Arsensulfid wird gelöst, während die Sulfide des Zinns und Antimons zurückbleiben sollen (vergl. §§ 1132, Nr. 3, 1159, Nr. 4, 1182, Nr. 4).

Das Arsen findet man, indem man die ammoniakalische Lösung vorsichtig mit Salzsäure ansäuert: das Arsensulfid wird in gelben Flocken wieder gefällt, in welchen das Arsen nach den in § 1227 besprochenen Verfahren nachgewiesen werden kann.

Der Rückstand wird nach einem der beiden ersten Verfahren (§§ 1227 und 1228) auf Zinn und Antimon geprüft.

Das Verfahren durch Ammoniumcarbonat wurde früher vielfach angewandt; es ist aber nicht mehr als zuverlässig zu bezeichnen, nachdem F. W. Schmidt[2]) nachgewiesen hat, dass Stannisulfid in dem Ammoniumcarbonate nicht vollständig unlöslich ist. Ferner ist auch Antimoniisulfid nicht ganz unlöslich im angewandten Carbonat und können auch Spuren Arsenisulfid dem Antimonii- und Stannisulfid beigemengt bleiben.

1230. Viertes Verfahren. Durch Oxydation und Schmelzen mit Natriumhydrat. Die Sulfide werden warm mit concentrirter Salpetersäure behandelt; nach beendeter Oxydation dampft man in einer Porzellanschale zur Trockne, trennt den Rückstand ab und schmilzt ihn in einem Silbertiegel mit Natriumhydrat und etwas Natriumnitrat bei ziemlich hoher Temperatur (siehe § 1260).

Die geschmolzene Masse wird mit einer geringen Menge warmen Wassers aufgenommen, bis sie erweicht ist, dann mit Wasser ausgezogen, welchem man die Hälfte seines Volumens Alkohol zugesetzt hat. Man erhält einen Rückstand von Dinatriumpyroantimoniat, $Na_2H_2Sb_2O_7$, und eine Lösung, welche das Arsen und das Zinn als Arsenat und Stannat des Natriums enthält.

Zur weiteren Prüfung des Antimoniat-Rückstandes kann man ihn

---

[1]) Die wässrige Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonates, ohne Zusatz von Ammoniak. Das käufliche Präparat, welches man gewöhnlich als Sesquicarbonat bezeichnet, nähert sich in seiner elementaren Zusammensetzung sehr dem Bicarbonate oder ist es selbst (siehe De Koninck: *Mon. sc. de Quesneville* [4] **8** (1894), 522).

[2]) *B.* **27** (1894), 2739.

in Salzsäure und Weinsäure lösen und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff behandeln.

In die mit Salzsäure angesäuerte, erwärmte Arsen-Zinnlösung leitet man Schwefelwasserstoff; die gefällten Sulfide des Arsens und Zinns bringt man auf ein Filter und löst sie in bromirter Salzsäure oder in Salzsäure und Kaliumchlorat. Behandelt man diese Lösung mit einem Stängelchen von Cadmium, so färbt sie sich in Folge der Fällung von Arsen schmutzigbraun. Das gleichzeitig gefällte Zinn wird durch Salzsäure zu Stannochlorid gelöst und durch Mercurichlorid, wie bei dem zweiten Verfahren (§ 1228), charakterisirt. Beide Sulfide können natürlich auch nach dem ersten Verfahren mittels Salzsäure getrennt werden.

Dieses Verfahren ist offenbar viel umständlicher als die beiden ersten, ganz abgesehen von der Nothwendigkeit, einen Silbertiegel anzuwenden. Ausserdem ist zu beachten, dass, wenn die Sulfide viel freien Schwefel beigemengt enthalten, beim Digeriren mit der starken Salpetersäure Explosion eintreten kann. Die getrocknete Masse sollte daher durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff von dem grössten Theil ihres beigemengten Schwefels befreit werden.

Sind weiter Arsen und Zinn gleichzeitig anwesend, so entsteht beim Oxydiren mit Salpetersäure bisweilen wasserunlösliches Stanniarsenat $Sn_3(AsO_4)_4$, anstatt der wasserlöslichen Arsensäure.

Daher lassen sich Arsen und Zinn nicht durch einfache Digestion mit Salpetersäure trennen.

Um den Silbertiegel zu umgehen, wird anstatt des Natriumhydrats mit etwas Natriumnitrat auch ein Gemenge von calcinirtem Natriumcarbonat mit Natriumnitrat (1:4) empfohlen.

1231. Fünftes Verfahren. Durch Natriumsuperoxyd und Alkohol. Die Sulfide werden durch Natriumsuperoxyd oxydirt und der Lösung wird $^1/_3$ ihres Volumens Alkohol zugesetzt. Das Antimon wird hierdurch in Natriumpyroantimoniat übergeführt und als solches gefällt. Man verfährt dann weiter, wie im vorigen Paragraphen angegeben ist (vergl. auch §§ 1261 u. 1286).

2. Aufsuchung des Goldes und des Platins.

1232. Hat man ausser diesen beiden Metallen auch Zinn, Antimon und Arsen aufzusuchen, so muss man zunächst, wie in dem soeben besprochenen einfacheren Falle, alle gegenwärtigen Metalle als Sulfide gewinnen. Der Niederschlag wird dann nach einem der folgenden Verfahren behandelt.

1233. Erstes Verfahren. Auf nassem Wege. Man behandelt den Niederschlag nach einander mit Ammoniumcarbonat, um das Arsen zu entfernen, und dann mit Salzsäure, welche das Zinn und Antimon auflöst, oder besser noch verfährt man umgekehrt.

In den erhaltenen Lösungen sucht man die drei Metalle nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren auf.

Der Rückstand enthält die Sulfide des Goldes und des Platins, gemischt mit Schwefel; nach dem Trocknen erhitzt man ihn in einem Porzellantiegel und erhält sowohl Gold als Platin in metallischem Zustande.

Man löst die Metalle in Königswasser, verjagt den Säureüberschuss auf dem Wasserbade, nimmt den erkalteten Rückstand mit Alkohol auf und behandelt diese Lösung mit Ammoniumchlorid, von welchem man jedoch einen erheblichen Ueberschuss vermeidet. Ein gelber Niederschlag, welcher sich unter diesen Umständen bildet, ist Ammoniumplatinchlorid, welches nicht zu verkennen ist und beim Glühen einen Rückstand von Platinschwamm giebt.

Das von dem Platinniederschlage getrennte Filtrat giebt schon durch seine Farbe zu erkennen, ob es Gold enthält oder nicht; man setzt Wasser hinzu, säuert es mit Salzsäure an und behandelt es mit einer klaren Lösung von Ferrochlorid oder Ferrosulfat: vorhandenes Gold scheidet sich als Niederschlag von sehr charakteristischem Aussehen ab (§ 1208, Nr. 7).

Schon kleine Mengen Platin können auch gut mittels Kaliumjodid nachgewiesen werden, welches, im Ueberschusse zugesetzt, eine dunkelrothe, und bei sehr kleinen Mengen (0,1 mg Platin) noch eine dunkelrosarothe Färbung erzeugt.

1234. Zweites Verfahren. Durch gasförmige Chlorwasserstoffsäure[1]). Die Sulfide werden getrocknet und von dem Filter, auf welchem sie gesammelt sind, getrennt. Nachdem das Filter verascht und die Asche mit den Sulfiden vereinigt ist, wird das Ganze in ein Porzellanschiffchen gebracht; dieses wird in eine Röhre von schwer

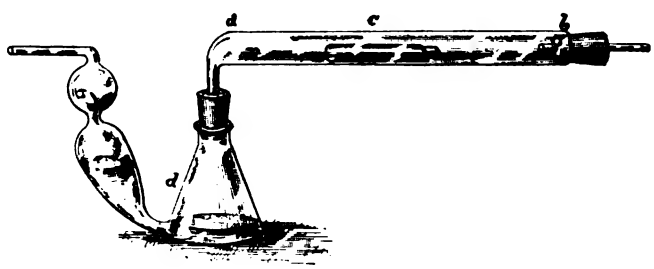


Fig. 189.

schmelzbarem Glase (Fig. 189) geschoben, deren eines Ende mit einem Apparate zur Entwickelung von Chlorwasserstoff in Verbindung steht;

[1]) De Koninck und Lecrenier: *Z. angew. Ch.* **1888**, 352; *R. univ. d. M.* [3] **2** (1888), 98.

an das andere, ausgezogene und in einem rechten Winkel umgebogene Ende schliesst sich eine Volhard'sche, mit Salzsäure beschickte Vorlage an.

Man leitet nun einen Säurestrom hindurch, während man den Theil des Rohres mit dem Schiffchen mässig erwärmt; Zinn, Antimon und Arsen werden verflüchtigt, letzteres als Sulfid, die beiden anderen als Chloride; das Gold und das Platin verbleiben im Schiffchen.

Nachdem diese Operation zu Ende geführt ist, zieht man das Schiffchen heraus und prüft seinen Inhalt auf Gold und Platin, wie wir bei dem ersten Verfahren angegeben haben; die Röhre spült man mit verdünnter Salzsäure in die Vorlage hinein aus, trennt das mehr oder weniger mit Schwefel gemischte Arsensulfid durch Filtration und prüft das saure Filtrat auf Zinn und Antimon durch Eisen (§ 1227) oder durch Cadmium (§ 1228).

1235. Drittes Verfahren. Durch Ammoniumchlorid[1]). Dieses dem vorigen analoge, aber ältere Verfahren besteht darin, dass man die Sulfide mit Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat in einem dem vorstehend beschriebenen ähnlichen Apparate unter Luftzutritt erhitzt.

Auch bei ihm bleiben Gold und Platin im Schiffchen zurück, während die anderen Metalle in der Vorlage aufgefangen werden.

Bemerkung. Um ganz kleine Mengen Gold in compacten Substanzen, namentlich in Erzen, aufzufinden, wird man gut thun, nach dem quantitativen Verfahren auf trockenem Wege zu arbeiten (§ 1216).

Scheidungsverfahren.

A. Allgemeine Verfahren.

1. Alle Metalle der Gruppe des Arsens von denjenigen der Gruppen des Eisens, Baryums und Kaliums.

1236. Durch Schwefelwasserstoff. Man leitet Schwefelwasserstoff in die saure Lösung[2]) bis zur Sättigung. Im Allgemeinen begünstigt Wärme die Bildung und das Zusammenballen des Niederschlages; ganz besonders ist das beim Golde, Platin, Antimon (§ 1159, Nr. 4) und Arsen, wenn dieses als Arsensäure vorhanden ist (§ 1183, Nr. 4), zutreffend, in welchem Falle die Anwendung von Schwefelwasserstoff in einer Druck-

[1]) R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **25** (1886), 200. Vergl. § 1239.

[2]) Wie oftmals, so ist auch hier zu unterscheiden zwischen „Lösung" und „Auflösung". Daher mag daran erinnert werden, dass die saure Lösung einer ursprünglich Arsen oder Antimon enthaltenden Substanz genannte Elemente nicht mehr zu enthalten braucht, da dieselben in Form von Arsenwasserstoff bez. Antimonwasserstoff bei der Auflösung entwichen sein können, was z. B. für die schwefelsaure oder salzsaure Lösung von Rohzink zutreffen würde (vergl. § 1181, Nr. 5). Für Gesammtanalysen von Rohzink etc. müsste daher ein anderes Verfahren, z. B. nach § 1238, angewandt werden.

flasche (vergl. § 1196) sehr gute Dienste leistet. (Es ist nur zu bedenken, dass bei Gegenwart von Baryum oder Strontium die schweflige Säure, wenn sie — wie in § 1196 — zur Reduction der Arsensäure vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes zugegeben wird, in Folge ihrer Oxydation zu Schwefelsäure Fällung von Baryum- bez. Strontiumsulfat veranlasst. Daher ist zu empfehlen, sich von der Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe von Schwefelsäure zu vergewissern und dann den Sulfat-Niederschlag abzufiltriren.)

Ist Antimon vorhanden, so ist es förderlich, Weinsäure zuzusetzen, vorausgesetzt, dass durch dieselbe spätere Operationen nicht beeinträchtigt werden.

In Gegenwart von Zink und Arsen muss letzteres vor Einwirkung des Reagens in den Arsenozustand übergeführt werden, um eine scharfe Scheidung zu erreichen (§ 1183, Nr. 4, S. 179).

Da bei Anwesenheit von Goldsalzen oder Ferrichlorid Schwefelwasserstoff die Bildung von Schwefelsäure (§ 1208, Nr. 2) bewirkt, würden Baryum und Strontium als Sulfate mit in den Sulfidniederschlag gehen; sie werden daher vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff durch Schwefelsäure entfernt (vergl. oben).

2. Die Metalle der Gruppe des Arsens (Gold und Platin ausgeschlossen) von denjenigen der Gruppen des Eisens, Cadmiums und Silbers.

1237. I. **Durch Alkalisulfide (nasser Weg).** Man kann entweder die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandeln und dann den Niederschlag mit einem Alkalisulfide digeriren, oder die möglichst neutralisirte Lösung in eine im Ueberschusse angewandte Menge von Ammoniumsulfid, welchem man Ammoniak zugesetzt hat, oder in eine mit Kalihydrat oder Natronhydrat versetzte Lösung von Natriumsulfid giessen.

In welcher Weise man auch verfahren mag, immer erwärmt man schwach, filtrirt unter möglichster Abhaltung der Luft und wäscht den Rückstand (Metalle der Gruppen des Eisens, Silbers und Cadmiums) mit einer verdünnten Lösung des zur Scheidung angewandten Alkalisulfides aus.

Was die Auswahl des anzuwendenden Sulfides betrifft, so hat man sich in Erinnerung zu rufen, dass Nickelsulfid in Ammoniumpolysulfid etwas löslich ist, dass sich das Mercurisulfid in Natriumsulfid löst, und endlich, dass man ein Alkalipolysulfid anwenden muss, wenn das Zinn als Stannoverbindung vorhanden ist. Da die Anwendung eines Polysulfides mit einigen Unzuträglichkeiten verbunden ist, ist es vorzuziehen, die Stannoverbindung vor der Fällung in eine Stanniverbindung überzuführen; es geschieht das durch Zusatz von Brom zu der Lösung bis zur leichten Färbung.

Ist Chrom oder Aluminium zugegen, so kann man mit Alkalihydrat versetztes Natriumsulfid nicht anwenden.

Quecksilber kann von Arsen und Antimon geschieden werden,

indem man zu der Lösung in Kaliumsulfid (auch in Natriumsulfid) Ammoniumchlorid setzt. Bei Gegenwart von Zinn ist das Verfahren nicht anwendbar; ein Theil dieses Metalles würde von dem Quecksilber mitgerissen werden, und umgekehrt würde Quecksilber gelöst bleiben [1]).

1238. II. **Durch Alkalisulfide (trockner Weg).** Dieses Verfahren, welches besonders für die Aufschliessung von Legirungen und geschwefelten Erzen geeignet ist, besteht darin, dass man die feingepulverte Substanz mit Kalium- oder Natriumsulfid, oder besser mit einem Gemische von Natriumcarbonat und Schwefel (3 Th. von jedem auf 1 Th. Substanz), oder endlich mit wasserfreiem Natriumhyposulfit in einem bedeckten Porzellantiegel schmilzt.

Bei Anwendung eines jeden dieser Schmelzmittel enthält die geschmolzene Masse das Arsen, Antimon und Zinn als lösliche Sulfosalze, dagegen die Metalle der anderen Gruppen, mit Ausnahme des Quecksilbers, welches verflüchtigt wird, als unlösliche Verbindungen.

Man nimmt daher mit Wasser auf und fährt im Uebrigen wie bei dem vorigen Verfahren fort.

Wenn die dem Versuche unterworfene Substanz Eisen enthielt, so kommt es häufig vor, dass die alkalische Lösung grün gefärbt ist (§ 569, Nr. 4); in diesem Falle muss man Ammoniumchlorid zusetzen, welches dadurch, dass es das Natriumsulfid in Ammoniumsulfid umsetzt, die Fällung der geringen in Lösung gegangenen Menge Eisen erleichtert.

3. Die Metalle der Gruppe des Arsens (Gold und Platin ausgeschlossen) von den Metallen der Gruppen des Baryums und Kaliums.

1239. Durch Ammoniumchlorid (trockner Weg). Die Substanz wird in einem Porzellantiegel mit 5 Th. Ammoniumchlorid gemischt und langsam bis zur Austreibung der Ammoniumverbindungen erhitzt. Man wiederholt diese Behandlung mehrere Male, bis das Gewicht des Rückstandes sich nicht mehr verändert.

Arsen, Antimon und Zinn werden als Chloride verflüchtigt, während die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden, ebenfalls als Chloride, zurückbleiben.

Dieses von H. Rose [2]) stammende Verfahren glückt nicht in allen Fällen; die Arsenate des Calciums [3]) und Magnesiums insbesondere werden nur sehr schwer zersetzt.

Zweifellos würde sich die Zersetzung begünstigen lassen, wenn man dieselbe in einem Rose'schen Tiegel unter einem Chlorwasserstoffstrome vornehmen würde.

---

[1]) Polstorff und Bülow: *Arch. der Pharm.* **229** (1891), 292; C. von Uslar: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 391.

[2]) *Pogg. Ann.* **73** (1848), 582, **74** (1848), 578, u. **112** (1861), 173.

[3]) Salkowski: *J. prakt. Ch.* **104** (1868), 138.

B. Specielle Verfahren.

Zinn (Stannoverbindung) und Zinn (Stanniverbindung).

1240. Durch Titrimetrie. Man bestimmt einerseits die Gesammtmenge des Zinns, am einfachsten, wenn die Substanz dazu geeignet ist, indem man die Stannoverbindung und die Stanniverbindung durch Schwefelwasserstoff fällt (§§ 1140 u. 1150), oder auch durch Elektrolyse (§ 1153); andererseits ermittelt man den Gehalt an Stannoverbindung titrimetrisch, z. B. durch Jod oder durch Permanganat (§§ 1145 u. 1147)[1]), so dass man den im Stannizustande vorhandenen Theil des Zinns durch Differenz erhält.

Die Substanz muss unter Luftabschluss aufgelöst werden.

Zinn und die Metalle der Gruppen des Silbers und des Cadmiums in Legirungen.

1241. Durch Salpetersäure. Die Legirung wird, wenn sie nicht schon in Form dünner Blättchen, wie z. B. Stanniol, vorliegt, mit einem Hammer auf einem Amboss dünn ausgeplattet oder man bringt sie in sonstiger Weise in einen Zustand feiner Vertheilung, und behandelt sie, wie bei der Bestimmung des Zinns (§ 1135), mit Salpetersäure. Das Metastannihydrat wird nach Filtration etc. geglüht und das erhaltene Stannioxyd gewogen.

Wenn die Legirung Kupfer, Blei oder Wismuth enthielt, hält das Stannihydrat einen Theil der Oxyde dieser Metalle hartnäckig zurück, worauf ganz besonders bei Anwesenheit von Wismuth Rücksicht zu nehmen ist; das Stannihydrat kann 12 % Wismuth und mehr zurückhalten[2]). Den vom Stannihydrat zurückgehaltenen Theil der Oxyde muss man in anderer Weise bestimmen und von dem Gewichte des Stannioxydes abziehen. Diese Scheidung des Zinns vom Kupfer, Blei und Wismuth lässt sich durch schwefelndes Schmelzen (§ 1238) ausführen.

— Das in der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinnlegirungen bestehende Abscheidungsverfahren für Zinn lässt sich auch auf ein Gemisch der Sulfide anwenden; in diesem Falle ist aber die Möglichkeit einer Bildung von Bleisulfat zu berücksichtigen.

Zinn und Silber.

1242. Bemerkung. Diese beiden Metalle kommen nur in Le-

[1]) Eine derartige Zinnbestimmung kommt für Analysen des Stannochlorids des Handels in Betracht.

[2]) C. Lepèz und L. Storch: *Monatsh. Ch.* **10** (1889), 283. Nach Busse (*Z. anal. Ch.* **17** (1878), 53) erhält man fast vollständig reines Stannioxyd, wenn man die Legirung (bis 1,0 gr) mit der neunfachen Menge Salpetersäure (sp. G. 1,5) übergiesst, vorsichtig mit Wasser (etwa die Hälfte des angewandten Volumens HNO_3) verdünnt, nach vollendeter Reaction kocht und hierauf mit heissem Wasser (etwa das Zwanzigfache der zuerst angewandten Menge) verdünnt. Nach Klärung, Filtration und Auswaschen mit ganz verdünnter HNO_3 wird das Metastannihydrat wie üblich getrocknet und geglüht.

girungen zusammen vor; die Scheidung geschieht am einfachsten durch Salpetersäure (siehe § 1241).

1243. Durch trocknes Chlor. Erhitzt man die Legirung in einem Strome von trockenem Chlorgas, so wird nur das Zinn verflüchtigt (vergl § 1246).

Zinn und Quecksilber.

1244. Bemerkung. Die beiden Metalle können als Amalgam zusammen vorkommen; in Lösung sind sie stets als Mercuri- und Stannisalze vorhanden, weil Stannosalze in Gegenwart von Quecksilbersalzen nicht bestehen können und andererseits die einzige lösliche Stanniverbindung, mit welcher man zu thun hat, das Chlorid, nicht gleichzeitig mit Mercurosalzen in Lösung sein kann, da letztere gefällt wären.

1245. I. Durch Glühen im Sauerstoffstrome[1]. Quecksilber destillirt über, Zinn bleibt als Stannioxyd zurück.

1245a. II. Durch Destillation. Liegt ein Amalgam vor, so kann man die Scheidung leicht ausführen, indem man die Substanz in einem Strome von Wasserstoff oder von gereinigtem Leuchtgase erhitzt; das Quecksilber destillirt über und kann aufgefangen werden; das Zinn bleibt zurück.

Zinn und Blei.

1246. I. Durch trocknes Chlor. Man verfährt wie bei früher besprochenen ähnlichen Scheidungen, z. B. wie bei der Scheidung von Kupfer und Wismuth (§ 1069)[2].

1246a. II. Durch Erhitzen im Salzsäurestrom[3]. Nach Behandlung mit schwachem Königswasser — zur Ueberführung des Zinns in Stannisalz — findet durch Destillation im Salzsäurestrom bei 200° Trennung des flüchtigen Stannichlorides von dem nichtflüchtigen Bleichlorid statt.

1246b. III. Durch directe Sulfurirung mit Schwefel oder Jodschwefel im Schwefelwasserstoffstrom und darauf folgende Erhitzung in trocknem Bromdampf[4]. Die Substanz wird mit der 6- bis 10fachen Menge fein zerriebenen Schwefels oder Jodschwefels gemischt und im Schwefelwasserstoffstrom erhitzt. Die so erhaltenen Sulfide werden darauf dem Bromstrom unterworfen, wobei Stannibromid übergeht, während Bleibromid zurückbleibt. Natürlich können die Sulfide auch auf nassem Wege erhalten und nach dem Trocknen verwendet werden.

1246c. IV. Durch concentrirte Schwefelsäure[5]. Man übergiesst die Legirung (ca. 0,5 bis 1,0 gr) in einem Erlenmeyer-Kolben (von ca.

---

[1]) P. Jannasch: *Z. anorg. Ch.* **12** (1896), 132 u. 359.

[2]) Jannasch und Remmler haben die Scheidung beider Metalle durch Einwirkung eines Stromes von Bromdampf vorgeschlagen (*B.* **26** (1893), 1422).

[3]) P. Jannasch: *Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse* (1897), S. 172 ff.

[4]) P. Jannasch: op. cit. S. 162.

[5]) A. Westphal: unveröffentlichte Versuche.

500 cc Inhalt) mit etwa 50 cc concentrirter Schwefelsäure, setzt einen Trichter auf und erhitzt nun so lange und so hoch, bis vollständige, klare Lösung eingetreten ist. Der Lösungsprocess erfolgt anfänglich langsam, später ziemlich schnell, und naturgemäss am leichtesten, wenn die Legirung in kleinen Schnitzeln oder Feilspänen vorliegt. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur spritzt man aus einer Spritzflasche etwa 100 cc kaltes Wasser — erst tropfenweise, dann in langsamem Strahle — durch den Trichter in die Lösung, unter leichtem Umschwenken des Kolbens[1]). Wird nun noch mit 200 bis 300 cc kaltem Wasser unter anhaltendem Umrühren verdünnt, so setzt sich das ausgeschiedene Bleisulfat bald vollständig ab, während alles Stannisulfat in Lösung bleibt[2]), aus welcher durch Schwefelwasserstoff unter den üblichen in §§ 1140 und 1150 angegebenen Bedingungen fast sogleich (vergl. § 1133, Nr. 4) gelbes Stannisulfid gefällt wird.

In der Behandlung der schwefelsauren Stannisulfatlösung mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd — in Anlehnung an die durch Jannasch empfohlene Verwendungsart dieser Fällungsmittel — ist ein weiteres und gutes Verfahren zur Bestimmung des Zinns gegeben.

Bemerkung: Für reine Legirungen hat man auch die densimetrische Methode vorgeschlagen (vergl. § 269). Es wäre einer Untersuchung werth, in welchen Legirungen die Zinnbestimmung durch Ferrichlorid etc. oder durch Chromate etc. (§§ 1137 u. 1138) titrimetrisch ausführbar ist.

Zinn und Kupfer.

1247. I. **Durch trocknes Chlor.** Dasselbe Verfahren wie in § 1246.

1247a. II. **Durch Erhitzen im Salzsäurestrom** (vergl. § 1246a).

1247b. III. **Durch directe Sulfurirung etc.** (vergl. § 1246b).

1248. IV. **Durch ein Alkali-Sauerstoffsalz.** Man bestimmt das Zinn, welches im Stannizustande vorhanden sein muss, indem man es durch Ammoniumnitrat oder durch Natriumsulfat fällt (§ 1151); das Kupfer bleibt in Lösung.

---

[1]) Diese Art der Verdünnung der Schwefelsäure erfolgte regelmässig gefahrlos und ist vielleicht durch die in der concentrirten Säure gelösten Salze mit bedingt. Die natürliche, umgekehrte Verdünnungsart: Eingiessen der Säure-Salzlösung in viel Wasser, lieferte mehrmals zinnhaltiges Bleisulfat.

[2]) Spuren Bleisulfat können mit dem Stannisulfat gelöst bleiben; sie werden auch durch Zusatz von Alkohol anstatt Wasser als Verdünnungs- und Fällungsmittel nicht ausgefällt. Dagegen bewirkt Alkoholzugabe in der ursprünglich klaren Stannisulfat-Lösung eine schwache Trübung, welche beim Erwärmen schnell stärker wird und schliesslich alles Zinn in Form von colloidalem Stannihydrat zu enthalten scheint. Diese dünn-gallertartige Flüssigkeit klärt sich selbst nicht bei Zugabe von viel concentrirter Salzsäure; beim Einleiten von Schwefelwasserstoff giebt sie kein Stannisulfid, sondern bleibt fast unverändert, während die nicht erhitzte, alkoholische, schwefelsaure Stannisulfat-Lösung mit Schwefelwasserstoff Stannisulfid liefert.

Zinn und Cadmium.

1249. I. **Durch ein Alkali-Sauerstoffsalz.** Man verfährt, wie für die Scheidung von Zinn[1]) und Kupfer angegeben ist (§ 1248).

1250. II. **Durch Elektrolyse.** Man fällt das Zinn in salzsaurer Lösung (§ 1142); unter diesen Umständen bleibt das Cadmium in Lösung.

Zinn und die Metalle der Gruppen des Eisens, Baryums und Kaliums.

1251. I. **Durch Elektrolyse.** Man elektrolysirt, wie bei der oben angegebenen Scheidung von Cadmium, in Gegenwart von Salzsäure; nur das Zinn wird gefällt.

1252. II. **Durch ein Alkali-Sauerstoffsalz.** Man fällt das Zinn durch Ammoniumnitrat (§ 1151). Die Scheidung von Eisen nach diesem Verfahren ist nicht vollständig; es wird Eisen in beträchtlicher Menge mitgerissen. Dasselbe würde wahrscheinlich für Aluminium und Chrom zutreffen.

1253. III. **Durch Cadmium.** Man fällt das Zinn in metallischem Zustande (§ 1152); die übrigen Metalle bleiben mit dem gebildeten Cadmiumsalze in Lösung.

Zinn und Nickel oder Cobalt.

1254. I. **Durch Salpetersäure.** Legirungen behandelt man, wie bei der Scheidung des Zinns von den Metallen der Gruppen des Silbers und Cadmiums beschrieben.

1255. II. **Durch trocknes Chlor.** Das schon wiederholt angegebene Verfahren.

Zinn und Zink.

1256. **Durch Salpetersäure.** Die Scheidung ist unmittelbar vollständig (vergl. § 1241).

Zinn und Eisen.

1257. **Bemerkung.** Die Scheidung des Zinns und des Eisens, in Legirungen und in Weissblech, kann nicht durch Salpetersäure geschehen; einerseits wird Eisen von dem Metastannihydrate mitgerissen, andererseits bleibt Zinn durch das Ferrinitrat gelöst[2]). Man muss sich deshalb den allgemeinen Verfahren zur Scheidung der Metalle derselben Gruppe zuwenden.

G. Lunge[3]) scheidet das Zinn vom Eisen in Weissblech (verzinntes

[1]) Eventuell vorhandenes Stannochlorid — liegt z. B. eine salzsaure Lösung beider Metalle vor — wird vortheilhaft nach French (*Ch. N.* **65** (1892), 133) durch Wasserstoffsuperoxyd zu Stannichlorid oxydirt.

[2]) H. Rose: *Pogg. Ann.* **112** (1861), 164; Lepéz und Storch: *Monatsh. Ch.* **10** (1889), 283.

[3]) *Z. angew. Ch.* **1895,** 429; siehe auch Mastbaum: ebend. **1897,** 329.

Eisenblech) durch Erhitzen desselben in einem Strome von trocknem Chlor bei ziemlich niedriger Temperatur. Auf Legirungen ist das Verfahren nicht anwendbar. P. Jannasch[1]) behandelt und trennt die Metalle im Salzsäurestrome (vergl. § 1246a).

Titrimetrisch würde man das Eisen durch Permanganat oder Chromat bestimmen können, nachdem das Zinn durch Cadmium oder durch Zink gefällt worden ist.

Antimon (Antimonioverbindungen) und Antimon (Antimoniiverbindungen).

1258. Durch Titrimetrie. Wie in allen analogen Fällen (z. B. § 1240) bestimmt man den Gesammtgehalt an Metall und in einer besonderen Probe den Theil des Metalles, welcher in einem der beiden Zustände vorhanden ist; man kann also entweder die Antimonioverbindung durch Jod (§ 1171) — das ist das beste und einfachste Verfahren — oder die Antimoniiverbindung durch Kaliumjodid (§ 1168) bestimmen.

Es lässt sich auch direct das Antimon in jedem der beiden Zustände bestimmen; das ist in diesem Falle ebenso praktisch[2]).

Antimon und Zinn.

1259. Bemerkung. Diese Scheidung bietet erhebliche Schwierigkeiten; ein genaues und gleichzeitig einfaches Verfahren scheint noch nicht bekannt zu sein. Unter Umständen liesse sich das Antimon im Antimoniizustande jodometrisch in Gegenwart von Stannisalz bestimmen[3]).

1260. I. Durch Oxydation und Schmelzung mit Natriumhydrat[4]). Man behandelt die Metalle, wenn eine Legirung vorliegt, in anderen Fällen die durch Fällung erhaltenen Sulfide mit concentrirter Salpetersäure (sp. G. 1,4), bis zur vollständigen Oxydation zur höchsten Oxydationsstufe. Man führt die Operation in einer Porzellanschale aus. Man dampft auf dem Wasserbade zur Trockne[5]), während man zuletzt etwas Natriumcarbonat zufügt; den Rückstand trennt man von der Schale ab, bringt ihn in einen Tiegel oder eine Schale von Silber und fügt auf 1 Theil Oxyd etwa 8 Theile Natriumhydrat hinzu.

Die letzten Spuren des Rückstandes können mit Hülfe einiger Tropfen Natronlauge aus der Porzellanschale entfernt werden.

---

[1]) P. Jannasch: op. cit. S. 175.

[2]) Siehe auch A. Levol: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **1** (1841), 504.

[3]) A. Weller: *Ann.* **213** (1882), 364; H. Giraud: *Bull. Soc. ch.* [2] **46** (1886), 504.

[4]) H. Rose: *Ann.* **64** (1847), 404.

[5]) Nach A. Seyda (*Z. öffentl. Ch.* **3** (1897), 364) darf man nicht über 100° erhitzen, um keine wasserfreien Oxyde zu erhalten, da dieselben mit Natriumhydrat nicht zu reagiren scheinen.

Die Masse in dem Silbergefässe wird allmählich bis zum feurigen Flusse erhitzt und in diesem Zustande ziemlich lange Zeit erhalten. Es bilden sich Antimoniat und Stannat des Natriums.

Nach dem Erkalten nimmt man mit Wasser auf, und wenn die Masse vollständig zerfallen ist, setzt man $^1/_8$ des der alkalischen Flüssigkeitsmenge entsprechenden Volumens Alkohol (0,83 sp. G.) hinzu.

Das Natriumstannat wird aufgelöst, das Antimoniat bleibt ungelöst zurück.

Wiegt das Zinn stark vor, so ist es gut, das Antimoniat nochmals mit Natriumhydrat zu behandeln, um ihm etwa zurückgehaltenes Zinn zu entziehen. Schliesslich sammelt man das Antimoniat auf einem Filter und wäscht es mit Wasser, welchem man immer mehr und mehr Alkohol zusetzt, und zuletzt mit beinahe reinem Alkohol aus. Zur Bestimmung des Antimons löst man das Antimoniat in einem Gemische von Salzsäure und Weinsäure und fällt mit Schwefelwasserstoff. Das Zinn bestimmt man, indem man das alkalische Filtrat mit Schwefelwasserstoff, welcher Sulfostannat bildet, und dann mit Salzsäure oder Essigsäure behandelt, durch welche Stannisulfid gefällt wird.

Man kann auch, indem man die alkalische Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, direct das Zinn als Stannihydrat fällen.

1261. II. **Durch Natriumsuperoxyd und Alkohol**[1]). Die auf einem Filter gesammelten Sulfide spritzt man in ein Becherglas und wäscht das Filter mit möglichst wenig Natriumsulfid aus; die Flüssigkeit lässt man zu der Hauptmenge der Sulfide fliessen, welche event. durch weiteren Zusatz von Natriumsulfid vollständig in Lösung gebracht werden. Es ist darauf zu achten, dass die Lösung möglichst concentrirt ist. Nun fügt man Natriumsuperoxyd hinzu, bis die Lösung entfärbt und klar ist, und dann setzt man ihr $^1/_3$ ihres Volumens Alkohol (0,833 sp. G.) zu, filtrirt nach 24 Stunden, bringt den Niederschlag mit verdünntem Alkohol (1 Vol. Alkohol : 3 Vol. Wasser) auf das Filter und wäscht mit schwach verdünntem Alkohol (zunächst 1 Vol. Alkohol : 1 Vol. Wasser, zuletzt 3 Vol. Alkohol : 1 Vol. Wasser) aus. Das Antimon hat man als Pyroantimoniat auf dem Filter, das Zinn als Stannat in Lösung. Aus letzterer wird, nach Verjagen des Alkohols[2]), das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Antimoniat wird in Salzsäure und Weinsäure gelöst und aus dieser Lösung wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt.

1262. III. **Durch Eisen**[3]). Man fällt das Antimon durch reines Eisen (§ 1165); das Zinn bleibt mit dem entstandenen Ferrosalze in Lösung. Rammelsberg empfiehlt das durch Wasserstoff reducirte Eisen; dieses Metall wird im Ueberschusse der kalten Lösung zugesetzt, der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in Königs-

[1]) W. Hampe: *Ch.-Z.* **18** (1894), 1900.

[2]) Vergl. § 1246c, S. 214, Fussnote 2.

[3]) Tookey: *J. ch. Soc.* **15** (1862), 462; W. L. Clasen: *J. prakt. Ch.* **92** (1864), 477.

wasser gelöst; aus dieser mit Weinsäure versetzten Lösung wird alsdann das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt.

1263. IV. **Durch Cadmium und Salzsäure**[1]. Zinn und Antimon werden zusammen durch Cadmium gefällt (§§ 1141 und 1165) und zusammen gewogen; das Gemisch wird bei Luftabschluss mit Salzsäure behandelt, welche das Zinn auflöst. Das zurückgebliebene Antimon wird wieder gewogen und das Gewicht des Zinns wird aus der Differenz erhalten.

1264. V. **Durch Zinn**[2]. Man kann das Antimon in Gegenwart von Zinn bestimmen, indem man es aus salzsäurehaltiger Lösung durch dieses letztere Metall fällt (§ 1165).

1265. Bemerkung. Man kann diese drei letzten Verfahren in folgender Weise combiniren: Nachdem man die beiden Metalle zusammen mittels Cadmium bestimmt hat, bestimmt man das Antimon mittels Eisen oder Zinn; das Zinn erhält man auch in diesem Falle durch die Differenz.

1266. VI. **Durch Oxalsäure**[3]. Die saure Lösung der Chloride wird mit Kalihydrat neutralisirt, dann mit einem starken Ueberschusse (12 bis 15 gr für 0,5 gr Metalle) von fester Oxalsäure versetzt, bis zu 70° C. erwärmt und während $1^1/_2$ Stunden mit einem Strome von Schwefelwasserstoff behandelt; nur das Antimon wird gefällt.

Um in dem Filtrate das Zinn zu bestimmen, zerstört man die Oxalsäure durch Zusatz von Kaliumpermanganat, löst den etwa entstandenen Niederschlag von Superoxyd durch Zusatz von Ferrosulfat und fällt schliesslich das Zinn durch Schwefelwasserstoff. Der Werth des Verfahrens wird angefochten, und in der That erhält man das Antimonsulfid nicht ganz frei von Zinnsulfid. Löst man jedoch den Niederschlag in Salzsäure und wiederholt man die Fällung in der angegebenen Weise, so erreicht man eine recht scharfe Scheidung. Man kann das Zinn auch elektrolytisch bestimmen, nachdem das Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammonium behandelt worden ist.

1267. VII. **Durch Natriumhyposulfit**[4]. Man setzt zu der Lösung Ammoniumchlorid und dann 2 gr krystallisirte Oxalsäure; man neutralisirt nun annähernd mit Ammoniak, verdünnt auf 250 bis 300 cc und fällt durch einen Ueberschuss von Natriumhyposulfit (wenigstens

---

[1]) Dieses alte Verfahren ist neuerdings von Mengin wieder empfohlen (*C. r.* **119** (1894), 224). Nach Gay-Lussac (*Ann. de ch. et de phys.* [2] **46** (1831), 222) ist die Trennung mit Salzsäure von Chaudet erfunden.

[2]) Gay-Lussac: l. cit.

[3]) F. W. Clarke: *Ch. N.* **21** (1869), 124; Dewey: *Z. anal. Ch.* **21** (1882), 115; Wittstein: *Vierteljahresschr. prakt. Pharm.* **19** (1870), 551; J. Clark: *J. anal. and appl. Ch.* **6** (1892), 277. Vergleiche auch Jannasch: *Prakt. Leitf. der Gewichtsanalyse* (1897), S. 101, und E. Prost: *Bull. Assoc. belge des chim.* **11** (1897/98), 337, und **13** (1899/1900), 323.

[4]) A. Carnot: *C. r.* **103** (1886), 258; Lancelot Andrews rühmt das Verfahren sehr: *J. Am. ch. Soc.* **17** (1895), 869.

10 gr auf 1 gr Metall) in der Wärme und indem man von Zeit zu Zeit einen Tropfen Salzsäure zusetzt, so dass die Flüssigkeit immer deutlich sauer reagirt. Der mit Schwefel gemischte Niederschlag giebt beim Erhitzen in einem Kohlensäurestrome Antimoniosulfid Sb_2S_3. Das Zinn bleibt in Lösung.

1268. VIII. **Durch Elektrolyse**[1]). Die reinen Sulfide, welche keinen freien Schwefel enthalten dürfen, werden in etwa 60 cc einer Lösung von reinem Natriumsulfid (1,22 sp. G.), zu welcher man etwas concentrirte, reine Natronlauge, 1 gr Natronhydrat entsprechend, gesetzt hat, gelöst; zur Beschleunigung des Lösens kann man etwas erwärmen. Nach dem Erkalten elektrolysirt man mit einem Strome, welcher 1,5 bis 2 cc Knallgas (ca. 0,2 Amp.) in der Minute giebt.

Nach 12 Stunden ist das Antimon vollständig gefällt; es wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen; das Zinn bleibt in Lösung. Wendet man, nach neueren Versuchen von Classen, einen Strom von 0,5 Amp. pro qdm Fläche an und elektrolysirt bei 50 bis 60°, dann gelingt die Trennung binnen 2 Stunden.

Wird die vom Antimon-Niederschlag abgeheberte Zinnlösung mit ca. 25 gr Ammoniumsulfat versetzt, $^1/_4$ Stunde gekocht und dann auf 50 bis 60° abgekühlt, so kann bei dieser Temperatur das Zinn mit 1 bis 2 Amp. elektrolytisch gefällt werden.

Antimon und die Metalle der Gruppen des Silbers, des Cadmiums und des Eisens (ausgenommen Eisen, Mangan und Wismuth).

1269. **Durch Salpetersäure.** Das Verfahren ist nur auf Legirungen oder auf ein Gemisch von Sulfiden anwendbar. Man verfährt wie bei der Scheidung des Zinns von denselben Metallen (§ 1241).

Die Scheidung ist nicht scharf; namentlich kann Blei von dem Niederschlage zurückgehalten werden und immer geht etwas Antimon in Lösung.

Antimon und Silber.

1270. **Durch trocknes Chlor.** Das Verfahren ist auf Legirungen und Sulfide anwendbar. Die Einzelheiten der Ausführungen kennen wir bereits. Liegen die Sulfide vor, so wird die Trennung durch Salzsäuregas gelingen[2]).

Antimon und Quecksilber.

1271. I. **Durch phosphorige Säure.** Man fällt nach Zusatz von Weinsäure und von Natriumchlorid das Quecksilber durch phosphorige Säure (§ 983).

---

[1]) Classen und Ludwig: *B.* **18** (1885), 1108; Classen und Schelle: *B.* **21** (1888), 2896; Classen: op. cit. 4. Aufl., S. 195; J. Riban: op. cit. S. 202.

[2]) Siehe I. B. Moyer: *J. Am. ch. Soc.* **21** (1899), 642.

C. von Uslar hat die Genauigkeit des Verfahrens bestätigt[1]).

1272. II. **Durch Einwirkung von Salzsäure auf die Sulfide.** Nachdem man beide Metalle durch Schwefelwasserstoff gefällt hat, behandelt man das Sulfidgemisch mit Salzsäure; diese löst das Antimonsulfid unter Bildung von Antimoniochlorid, welches durch Jod titrirt werden kann (§ 1171); Mercurisulfid bleibt ungelöst zurück.

1273. III. **Durch Glühen im Sauerstoffstrom**[2]). Nach vollständiger Oxydation des Sulfidgemisches mittels rauchender Salpetersäure und nach Verjagung des Säure-Ueberschusses durch Abdampfen erfolgt das Glühen im Sauerstoffstrome. Sb_2O_4 (Antimonio-Antimoniat?) bleibt zurück, Quecksilber destillirt über.

Antimon und Blei.

1274. I. **Durch trocknes Chlor.** Die Ausführung ist dieselbe wie bei der Scheidung des Zinns und Wismuths von Blei und anderen Metallen und wie bei der Scheidung des Antimons von Silber. Auch hier wird das Chlor durch Salzsäure ersetzt werden können — wenigstens für die Sulfide[3]).

1274a. II. **Durch trocknen Bromdampf.** Nach Jannasch wird, wie für die Trennung des Zinns und des Wismuths vom Blei, das Sulfidgemisch im Bromstrom erhitzt, wodurch Antimonbromid verflüchtigt wird, während Bleibromid zurückbleibt[4]). Hierzu werden die durch Zusammenschmelzen der Metalle mit Schwefel oder Schwefeljodür im trocknen Schwefelwasserstoffstrom erhaltenen Sulfide verwandt oder die auf nassem Wege durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die sehr verdünnte weinsäurehaltige Lösung der Metalle gewonnenen Sulfide benutzt.

1275. III. **Durch Schwefelsäure.** Hat man antimonhaltiges Blei (Hartblei), die zur Herstellung von Buchdrucklettern etc. verwendete Legirung, zu analysiren, so löst man die Substanz in nicht zu concentrirter Salpetersäure, welcher man eine concentrirte Lösung von Weinsäure zugesetzt hat[5]) (an Stelle der Weinsäure kann auch Citronensäure treten), und fällt den grössten Theil des Bleis durch Schwefelsäure. Die Fällung ist nicht ganz vollständig, weil man weder Alkohol zusetzen noch auch concentriren darf, wenigstens nicht so weit, dass Schwefelsäuredämpfe entweichen. Prost[6]) hat indessen festgestellt, dass ein concentrirendes Abdampfen auf dem Wasserbade keine Uebelstände mit sich bringt; wenn es gelingt, in dieser Weise die Salpetersäure zu entfernen, so könnte das Verfahren doch ziemlich genaue Resultate geben. Die Tren-

[1]) *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 406.
[2]) P. Jannasch: op. cit. S. 107 ff.
[3]) J. B. Moyer: l. cit.
[4]) P. Jannasch: op. cit. S. 98 u. 164.
[5]) Streng: *Dingl.* **151** (1859), 389.
[6]) Nach brieflicher Mittheilung von Professor De Koninck.

nung von Antimon und Blei mittels Schwefelsäure lässt sich ebenso wie die in § 1246c beschriebene Trennung von Zinn und Blei bewerkstelligen[1]). Man erhitzt die Legirung mit concentrirter Schwefelsäure, lässt auf Zimmertemperatur abkühlen und verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser[2]). Bleisulfat fällt aus, Antimon bleibt in Lösung (vergl. § 1246c).

Uebrigens haben wir für die Scheidung beider Metalle die auf der Anwendung von Alkalisulfiden auf nassem oder auf trocknem Wege beruhenden Verfahren, welche gut zum Ziele führen.

— Verschiedene Autoren haben die Anwendung der densimetrischen Methode für die Bestimmung der Zusammensetzung der reinen Antimon-Blei-Legirungen vorgeschlagen[3]).

Antimon und Kupfer.

1276. I. **Durch trocknes Chlor.** Die Art der Ausführung kennen wir, z. B. aus § 1069.

1277. II. **Durch Chlor (auf nassem Wege).** Die Sulfide (oder die von Tartrat freie Lösung) werden mit einer Lösung von Kalihydrat behandelt; in das Gemisch leitet man einen Chlorstrom; das Antimon wird gelöst, während das Kupfer ungelöst bleibt[4]).

1277a. III. **Durch trocknen Bromdampf.** Die Behandlung der Metalle bez. des Sulfidgemisches geschieht analog der Zinn-Kupfer- oder der soeben (§ 1274a) besprochenen Antimon-Blei-Trennung nach Jannasch.

1278. IV. **Durch Alkalisulfocyanid und schweflige Säure.** Man fällt das Kupfer als Cuprosulfocyanid (§ 901); das Antimon bleibt gelöst.

1278a. Bemerkung. Der elektrische Strom fällt nicht allein das Kupfer, sondern auch das Antimon in salpetersaurer Sulfatlösung. Solange sich aber noch Kupfer in Lösung befindet, wird Antimon nicht gefällt.

Dieses Verhalten ist von grosser Wichtigkeit für die Analyse des Handelskupfers. In diesem Falle handelt es sich um die Scheidung sehr grosser Kupfermengen von kleinen Antimonmengen; diese mindestens sehr umständliche Arbeit wird erleichtert, wenn man den grössten Theil des Kupfers elektrolytisch abscheidet; man behält dann alles Antimon mit verhältnissmässig wenig Kupfer in Lösung[5]).

---

[1]) A. Westphal: unveröffentlichte Versuche.

[2]) Alkoholzusatz zum Wasser verhindert auch hier nicht, dass Spuren Bleisulfat gelöst bleiben.

[3]) G. Faunce: *J. anal. Ch.* **1** (1887), 121, u. *Z. anal. Ch.* **36** (1897), 344; J. W. Richards: *J. Am. ch. Soc.* **16** (1894), 541; Cl. Winkler: *Ch.-Z.* **12** (1888), 1129; O. Wachsmuth: *J. de pharm. d'Anvers* **1886**, April; u. A.

[4]) Beudant, Daguin, Rivot: *C. r.* **37** (1853), 126 u. 835; *Ann. d. mines* [5] **4** (1853), 221.

[5]) Siehe Hampe: *Z. anal. Ch.* **13** (1874), 181 ff. Smith und Wallace scheiden Kupfer und Antimon, indem sie die ammoniakalische Tartratlösung, welche das Antimon als Antimoniat enthält, elektrolysiren; es wird nur das Kupfer gefällt (*J. anal. and appl. Ch.* **7** (1893), 189).

Antimon und die Metalle der Gruppen des Eisens, Baryums und Kaliums.

1279. Durch Cadmium. Das Antimon wird als Metall durch ein Stängelchen Cadmium gefällt (§ 1165).

Der Uebelstand des Verfahrens besteht darin, dass man mit dem Cadmium, an Stelle des ausgeschiedenen Antimons, ein neues durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall in das Lösungsgemisch bringt.

Antimon und Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan.

1280. Durch Chlor (auf nassem Wege). Man leitet in die verdünnte und mit einem Ueberschusse von Kalihydrat versetzte Lösung Chlor; man erhält Kaliumantimoniat, welches gelöst wird, und einen Niederschlag von Ferri-, Nickeli-, Cobalti-Hydrat und von Mangansuperoxyd[1]).

Es lässt sich als sicher annehmen, dass man Brom, vielleicht auch Wasserstoffsuperoxyd, statt Chlor anwenden kann.

Antimon und Nickel oder Cobalt.

1281. Durch trocknes Chlor. Die Ausführung ist dieselbe wie bei der Scheidung des Antimons von Kupfer, Blei und Silber (siehe oben). Auch hier wird das Chlor durch Brom oder Salzsäure ersetzt werden können.

Arsen (Arsenit) und Arsen (Arsenat).

1282. I. **Durch Titrimetrie.** Man verfährt wie bei der Scheidung der analogen Antimonverbindungen (§ 1258); d. h. man bestimmt in einer Probe das gesammte Arsen und in einer anderen Probe titrimetrisch die Arsenoverbindung, z. B. durch Jod (§ 1192); die Differenz ergiebt den als Arseniverbindung vorhandenen Theil des Arsens. Man kann auch das Arsenat direct bestimmen, doch ist das weniger praktisch.

1283. II. **Durch Magnesiummixtur**[2]). Man bestimmt zunächst die Arsensäure durch Fällung der ammoniakalischen, reichlich Ammoniumchlorid enthaltenden Lösung mittels Magnesiummixtur (§ 1197). Der Vorsicht halber fällt man doppelt, d. h. man löst das Ammonium-Magnesiumarsenat auf dem Filter in Salzsäure und fällt das Arsenat ein zweites Mal durch Zusatz von Ammoniak zu der salzsauren Lösung.

Das Filtrat vom Arsenatniederschlage säuert man mit Salzsäure an und fällt den als Arsenoverbindung vorhandenen Theil des Arsens durch Schwefelwasserstoff.

Man kann das Arseno-Arsen — ebenfalls durch Differenz — auch erhalten, indem man in einer besonderen Probe das gesammte Arsen

[1]) Beudant, Daguin, Rivot: l. cit.

[2]) Levol: *C. r.* **23** (1846), 57; *Ann. de ch. et de phys.* [3] **17** (1846), 501.

bestimmt und von diesem das durch die Fällung mittels Magnesiummixtur gefällte Arseni-Arsen abzieht.

Arsen und Antimon.

1284. Bemerkung. Behandelt man eine Legirung, welche Arsen und Antimon enthält, mit Salpetersäure, so geht ein Theil des Arsens in eine unlösliche Arsenantimonverbindung über.

Im Allgemeinen bietet die Scheidung beider Metalle mannigfache Schwierigkeiten.

1285. I. **Durch Oxydation und Schmelzung mit Natriumhydrat.** Man verfährt genau wie bei der Scheidung von Antimon und Zinn (§ 1260). Um das Arsen in dem zurückgebliebenen, vom Natriumantimoniate getrennten Filtrate zu bestimmen, verjagt man den in ihm enthaltenen Alkohol durch Abdampfen, neutralisirt das Alkali durch Salzsäure und fällt dann das Arsenat durch Magnesiummixtur und Ammoniak (§ 1197).

1286. II. **Durch Natriumsuperoxyd und Alkohol**[1]. Die in Natriumsulfid gelösten Sulfide werden durch Natriumsuperoxyd in Antimoniat und Arsenat übergeführt; aus der so erhaltenen Lösung wird das Antimon durch Zusatz von $^1/_3$ ihres Volumens Alkohol als Pyroantimoniat gefällt (über die Einzelheiten vergl. § 1261). Das Arsen bleibt in Lösung und kann durch Magnesiummixtur gefällt werden (siehe § 1197), wenn nicht die Menge des Antimons sehr überwiegt. In diesem Falle thut man besser, das Arsen durch Schwefelwasserstoff zu fällen und nach einem der früher angegebenen Verfahren (§§ 1196 ff.) zu bestimmen.

Ist auch Zinn vorhanden, so fällt man erst aus der durch Oxydation des Gemisches der drei Sulfide erhaltenen, mit Weinsäure versetzten Lösung das Arsen durch Magnesiummixtur (siehe den folgenden Paragraphen) und aus dem Filtrate von diesem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff Antimon und Zinn als Sulfide, welche alsdann, wie in § 1261 angegeben ist, weiter behandelt werden.

1287. III. **Durch Magnesiummixtur.** Nachdem man, wenn nöthig, das Arsen zur Arsenistufe oxydirt hat (§ 1205), setzt man zu der Lösung Citronensäure oder Weinsäure oder ein Alkalitartrat und dann einen Ueberschuss von Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entstehen darf; hierauf fällt man das Arsen als Ammonium-Magnesiumarsenat.

Die Anwendung der organischen Verbindungen lässt sich umgehen, wenn man in Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniumsulfid fällt; auch in diesem Falle muss alles Arsen im Arsenizustande vorhanden sein (siehe § 1183, Nr. 10).

---

[1]) W. Hampe: *Ch.-Z.* **18** (1894), 1899.

1288. IV. **Durch Kaliumbisulfit**[1]). Behandelt man die frisch gefällten Sulfide zuerst kalt, dann warm mit Kaliumbisulfit, so gehen die Arsensulfide in Lösung, während die Sulfide des Antimons (und auch des Zinns) ungelöst bleiben.

Die folgende Formel erläutert den Vorgang:

$$2\,As_2S_3 + 16\,KHSO_3 = 4\,KH_2AsO_3 + 6\,K_2S_2O_3 + 7\,SO_2 + 3\,S + 4\,H_2O.$$

Trotz der Autorität Bunsen's hat man erkannt[2]), dass das Verfahren zu wünschen übrig lässt, und wir erwähnen es nur, um vor seiner Anwendung zu warnen.

1289. V. **Durch Destillation der salzsauren Lösung in Gegenwart eines Reductionsmittels**[3]). Die zu analysirende Substanz wird in Salzsäure gelöst, wenn nöthig, unter Zusatz von Kaliumchlorat, um das Arsen als Arsensäure und das Antimon als Antimoniichlorid zu erhalten.

Zu der Lösung setzt man einen Ueberschuss von Ferrochlorid oder Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat, oder, wenn es aus irgend einem Grunde als besser erscheint, von Cuprooxyd, welches, indem es sich in der Salzsäure löst, in Cuprochlorid übergeht.

Die Flüssigkeit wird in einem Apparate, welcher so construirt ist, dass durch den Dampf keine Tröpfchen mitgerissen werden und dass der Dampf mit den verbindenden Kork- oder Kautschuktheilen möglichst wenig in Berührung kommt, der Destillation unterworfen.

Nachdem man etwa $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens aufgefangen hat, setzt man dem Rückstande rauchende Salzsäure zu und destillirt von Neuem, bis das Destillat durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt wird.

Diese wiederholte Destillation kann man vermeiden, wenn man vor Beginn der Destillation die Flüssigkeit in der Kälte mit Chlorwasserstoffgas vollkommen sättigt und darauf unter Zuleitung eines Chlorwasserstoffstromes destillirt[4]). Gooch und Danner[5]) destilliren mit Kaliumjodid und Salzsäure, O. Piloty und A. Stock[6]) operiren in einem Strom von Salzsäuregas und Schwefelwasserstoff.

Eine geringe Menge Antimon kann in das Destillat übergehen; um eine vollständige Scheidung zu erhalten, unterwirft man daher das Destillationsproduct, nach Zusatz von Ferrochlorid oder von Cuprooxyd, einer

---

[1]) Bunsen: *Ann.* **106** (1858), 3.

[2]) Nilson: *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 417, und **18** (1879), 165; Bunsen: *Ann.* **192** (1878), 305.

[3]) Schneider: *Pogg. Ann.* **85** (1852), 433; Fyfe: *Phil. Mag.* [4] **2** (1851), 487; *J. prakt. Ch.* **55** (1852), 103; E. Fischer: *B.* **13** (1880), 1778; F. Hufschmidt: das. **17** (1884), 2245; Classen und Ludwig: das. **18** (1885), **1104**; J. Clark: *J. anal. and appl. Ch.* **6** (1892), 277.

[4]) F. Hufschmidt: l. cit.

[5]) *Sill. Am. J.* [3] **42** (1891), 308.

[6]) *B.* **30** (1897), 1649.

neuen Destillation. Friedheim und Michaelis[1]) wenden als Reductionsmittel Methylalkohol an und rühmen diese Modification für Scheidungen des Arsens von anderen Metallen. Unter den letzteren erwähnen die Autoren das Antimon nicht ausdrücklich; dieses könnte wohl auch nur dann ungünstig wirken, wenn auch Antimoniichlorid durch Methylalkohol zu Antimoniochlorid reducirt wird. Versuche hierüber liegen unseres Wissens nicht vor.

M. Rohmer[2]) lässt neben dem Chlorwasserstoffgas einen Strom von Schwefeldioxyd — als Reductionsmittel — eintreten. Um die Wirkung desselben zu unterstützen, fügt er 1,5 gr Kaliumbromid oder 1 gr Brom hinzu. Beide liefern durch die Einwirkung des Schwefeldioxydes dann Bromwasserstoff. Er erreicht so eine gute Trennung des Arsens auch von Zinn, Blei, Kupfer etc.

O. Ducru[3]) bestimmt das Arsen im Antimon des Handels und in verschiedenen Legirungen, indem er dieselben mit einer salzsauren Lösung von Ferrichlorid destillirt. A. Hollard und L. Bertiaux[4]) wenden Ferrisulfat und Salzsäure an.

1290. VI. **Durch Elektrolyse**[5]). Man löst die Sulfide, wie wir bei der Scheidung von Zinn und Antimon kennen gelernt haben (§ 1268), in Natriumsulfid und Natronhydrat und fällt das Antimon in gleicher Weise durch Elektrolyse.

Das Arsen muss als Arsenat vorhanden sein; etwa vorhandene Arsenoverbindungen müssen daher vor dem Zusatze des Natriumsulfides oxydirt werden.

1291. VII. **Durch Verflüchtigung in Gegenwart von Kaliumcyanid.** Erhitzt man eine Legirung von Arsen und Antimon mit Natriumcarbonat und Kaliumcyanid in einem Kohlensäurestrome, so wird das Arsen verflüchtigt.

Nimmt man den Rückstand mit Wasser auf, so bleibt Antimon ungelöst und kann gewogen werden; das Arsen erhält man aus der Differenz der Wägungen vor und nach dem Erhitzen.

Das Verfahren giebt annähernd genaue Resultate und könnte, seiner Einfachheit wegen, vielleicht bei technischen Analysen Verwendung finden.

1292. VIII. **Durch Schwefelwasserstoff.** Der Unterschied der Löslichkeit der Sulfide des Arsens und des Antimons in Salzsäure lässt eine Scheidung beider Metalle zu, indem man die mit viel Salzsäure (gleiche Volumina der Lösung und rauchender Säure) versetzte Lösung, welche das Arsen im Arsenozustande enthalten muss[6]), mit Schwefelwasserstoff behandelt.

---

[1]) *B.* **28** (1895), 1414.
[2]) *B.* **34** (1901), 33.
[3]) *C. r.* **127** (1898), 227.
[4]) *Bull. Soc. ch.* [3] **23** (1900), 300.
[5]) Classen: op. cit. 4. Aufl., S. 236.
[6]) O. Köhler: *Arch. der Pharm.* [3] **27** (1889), 406.

Die Scheidung ist zwar keine vollständige[1]); das Verfahren lässt sich aber doch anwenden, wenn die Mengen beider Metalle gering sind.

Umgekehrt kann man das Antimon zuerst fällen. Hierzu muss — nöthigenfalls — Arsen zuerst in Arsensäure übergeführt werden. Dann wird die kalte, concentrirte (ca. 20 cc betragende), ziemlich saure Lösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser gemischt. Nach wenigen Augenblicken wird der Ueberschuss durch einen starken Luftstrom verjagt. Arsen bleibt in Lösung[2]).

Arsen und Zinn.

1293. I. **Durch Magnesiummixtur.** Nachdem erforderlichen Falles das Arsen in Arsensäure oder in ein Arsenat und folglich das Zinn in eine Stanniverbindung übergeführt worden ist, behandelt man das Gemisch mit Ammoniak und mit Ammoniumsulfid, so dass man eine klare Lösung von Sulfosalzen erhält, oder mit Ammoniak und Weinsäure, wie bei der Scheidung von Arsen und Antimon[3]).

In der einen wie in der anderen Lösung bestimmt man das Arsen durch Magnesiummixtur (§ 1287).

1294. II. **Durch Schwefelwasserstoff**[4]). Das Verfahren entspricht dem in § 1292 angegebenen; das Zinn bleibt in Lösung, gleichgültig in welchem Zustande es vorhanden ist.

1295. III. **Durch Kaliumbisulfit.** Das Verfahren ist dasselbe, wie bei dem entsprechenden Verfahren der Scheidung von Arsen und Antimon (§ 1288).

1296. IV. **Durch Destillation der salzsauren Lösung in Gegenwart eines Reductionsmittels.** Man kann wie bei der Scheidung von Arsen und Antimon — auch unter Anwendung des Schwefeldioxydes als Reductionsmittel — verfahren (vergl. § 1289). Jedoch ist an die grosse, früher nicht genügend gewürdigte Flüchtigkeit des Stannichlorids zu erinnern, derentwegen die Arsen-Zinn-Lösung nicht stark concentrirt werden darf. Die Lösung wird am besten im Destillirgefäss selbst unter Zugabe von etwas Ferrisulfat ausgeführt und darauf das zur Lösung benutzte Königswasser auf dem Wasserbade in einem Kohlensäurestrom verjagt. In Gegenwart des Ferrisalzes wird das Stannichlorid nicht verflüchtigt.

1297. V. **Durch Verflüchtigung des Arsensulfides.** Das Gemisch der Sulfide, gleichgültig in welchem Sättigungsgrade sie sich befinden, wird in einem Schiffchen unter einem Strome von Schwefelwasserstoff erhitzt. Das entweichende Gas wird mit dem von ihm mitgeführten Arsensulfide in Ammoniak aufgefangen. Sobald sich in dem kalten Theile des

---

[1]) Lesser: Inaug.-Dissert., Berlin 1886.

[2]) Aus C. Graebe: *Guide pratique pour l'analyse quant.* (1901), S. 27.

[3]) W. Hampe: *Ch.-Z.* **18** (1894), 1900.

[4]) Et. Olivier: nicht veröffentlichter Versuch, ausgeführt im Laboratorium von Prof. De Koninck.

Rohres kein Niederschlag mehr bildet, zieht man das Schiffchen heraus und spült das Rohr mit einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumsulfid aus, welche mit dem Vorlageninhalt vereinigt wird, worauf die Bestimmung des Arsens als Ammonium-Magnesium-Arsenat erfolgt, entweder nach Abdampfen der Lösung zur Trockne und Oxydation des Rückstandes nach § 1190, oder nachdem der Vorlageninhalt mit Salzsäure übersättigt und unter Zugabe von Kaliumchloratpulver erwärmt ist.

Das Zinnsulfid von unbestimmter Zusammensetzung, welches im Schiffchen zurückgeblieben ist, wird als Stannioxyd bestimmt.

In ähnlicher Weise kann man auch ein Gemisch von Oxyden beider Metalle nach Zusatz von Schwefel im Schwefelwasserstoffstrom behandeln.

Das Verfahren rührt von Ebelmen[1]) her und ist von H. Rose[2]) empfohlen.

1297a. Bemerkung. Auch die für die Trennung des Antimons vom Zinn angegebene Oxalsäure-Methode (§ 1266) müsste sich hier mit gutem Erfolge anwenden lassen.

Für die ziemlich schwierige Trennung von Arsen, Antimon und Zinn — z. B. in Legirung — führen besonders zwei Wege zum Ziel[3]).

1. Nach voraufgegangener Behandlung mit Salpetersäure wird das Oxydationsproduct mit Natriumhydrat[4]) geschmolzen und darauf durch Ausziehen der Schmelze mit verdünntem Alkohol Arsen und Zinn gelöst. Natriumantimoniat bleibt zurück. Den Alkohol der Arsen-Zinn-Lösung verjagt man durch Abdampfen, macht die Lösung salzsauer und fällt mit Schwefelwasserstoff. Die Sulfide trennt man nach § 1297.

2. Nachdem durch Königswasser bei Gegenwart von Ferrisulfat (§ 1296) Lösung bewirkt und die überschüssige Menge Königswasser im Kohlensäure-Strom verjagt ist, erfolgt die Verflüchtigung des Arsens wie in § 1289 beschrieben. Die rückständige Antimon-Zinn-Lösung wird nach der Oxalsäure-Methode (§ 1266) behandelt.

Dieser zweite Weg ist dem ersten noch vorzuziehen.

Arsen und die Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums, Eisens, Baryums und Kaliums.

1298. I. **Durch Destillation der salzsauren Lösung mit einem Reductionsmittel.** Das Verfahren ist ein ganz allgemein anwendbares; wir verweisen auf die schon früher bei der Scheidung von Arsen und Antimon (§ 1289) sowie von Arsen und Zinn (§ 1296) gegebene Beschreibung.

[1]) *Ann. de ch. et de phys.* [3] **25** (1849), 92.

[2]) *Pogg. Ann.* **76** (1849), 534.

[3]) Ueber elektrolytische Scheidungsverfahren siehe Classen: op. cit., 4. Aufl., S. 233 ff.

[4]) Hampe (*Ch.-Z.* **18** (1894), 1900) bewirkt die Ueberführung des Antimons in Natriumantimoniat auf nassem Wege durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd (vergl. § 1286).

1299. II. **Durch Molybdänlösung.** Die möglichst neutrale (erforderlichen Falles zu neutralisirende) Nitratlösung, welche das Arsen als Arsenat enthalten muss, wird mit einem starken Ueberschusse von Molybdänlösung und von Ammoniumnitrat versetzt und längere Zeit mässig warm gestellt; eine zu hohe Temperatur, schon die Wasserbadtemperatur, kann leicht eine Ausscheidung von Molybdänsäure veranlassen, wodurch die weiteren Operationen mehr oder weniger erschwert werden können.

Die Fällung des Arsens als Ammonium-Arsenimolybdat ist vollständig; die anderen Metalle bleiben in Lösung.

Der Niederschlag wird auf einem Filter mit Wasser, welchem man Salpetersäure und Ammoniumnitrat zugesetzt hat, oder mit verdünnter Molybdänlösung ausgewaschen und in mässig verdünntem, warmem Ammoniak gelöst; in dieser ammoniakalischen Lösung wird das Arsen durch Magnesiummixtur bestimmt.

Im Allgemeinen ist das Verfahren nur dann zu empfehlen, wenn ausschliesslich das Arsen, aber nicht die gelöst gebliebenen Metalle bestimmt werden sollen, weil dann die umständliche Abscheidung des Molybdänüberschusses vorgenommen werden muss. Die ausser Arsen vorhandenen Metalle bestimmt man besser in einer besonderen Probe (vergl. die Bestimmung und Scheidung der Phosphorsäure).

Arsen und die Metalle der Gruppen des Cadmiums und Eisens (Chrom ausgeschlossen) sowie die Metalle der alkalischen Erden.

1300. Durch oxydirendes Schmelzen. Die zu analysirende Substanz wird, wenn nöthig, mit Salpetersäure oxydirt, dann getrocknet und mit der dreifachen Menge Natrium-Kaliumcarbonat sowie der ein- bis zweifachen Menge Kaliumnitrat gemischt.

Die Mischung wird in einem Platintiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse möglichst vollständig aus dem Tiegel entfernt (siehe § 68) und mit heissem Wasser behandelt. Dieses löst die alkalischen Flussmittel und das entstandene Arsenat; die anderen Metalle bleiben als Carbonate oder als Oxyde zurück, mit Ausnahme des Quecksilbers, welches verflüchtigt wird.

Das gelöste Arsen wird schliesslich, nach Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure, durch Magnesiummixtur und Ammoniak gefällt.

Arsen und Silber.

1301. I. **Durch Salzsäure.** In der Lösung, welche das Arsen als Arseno- oder als Arseni-Verbindung enthalten kann, bestimmt man das Silber durch Fällung als Chlorid; das Arsen bleibt im Filtrat.

1302. II. **Durch trocknes Chlor oder Salzsäuregas.** Die Legirung oder das Gemisch der Sulfide wird in einem Chlorstrome erhitzt; das Arsenochlorid und das überschüssige Chlor werden in einer Vorlage

mit einer Lösung von Alkalihydrat aufgefangen; das Arsen geht in dieser in Arsenat über und wird durch Magnesiummixtur bestimmt.

Auf die Sulfide kann man statt Chlor auch Salzsäuregas [1]) einwirken lassen.

Das Salzsäuregas kann auch nach dem Jannasch'schen Verfahren Anwendung finden, wie es für die Arsen-Blei-Trennung kurz angegeben ist (vergl. § 1306).

Bemerkung. Arsen verhindert die titrimetrische Bestimmung des Silbers durch Salzsäure oder Natriumchlorid oder Sulfocyanid nicht.

Arsen und Quecksilber.

1303. I. **Durch Fällung des Quecksilbers als Mercurochlorid.** Man bestimmt das Quecksilber, je nach der Sättigungsstufe, in welcher es vorliegt, durch Salzsäure allein oder unter Zusatz von phosphoriger Säure (§ 983); das Arsen bleibt in Lösung. Nach von Uslar [2]) giebt das Verfahren genaue Resultate.

1304. II. **Durch Glühen im Sauerstoffstrom** [3]). Bei Anwesenheit überschüssigen Magnesiumoxydes werden die beiden Oxyde im Sauerstoffstrom erhitzt. (Liegen die Sulfide vor, so werden sie durch Abdampfen mit Salpetersäure in Oxyde übergeführt.) Das Quecksilber wird in einer Mischung von verdünnter Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd aufgefangen. Arsen bleibt als Magnesiumarsenat zurück.

Arsen und Blei.

1305. I. **Durch Schwefelsäure.** Das Blei wird durch Schwefelsäure mit oder ohne Alkohol (§ 951) als Bleisulfat gefällt und in dieser Form gewogen; das Arsen wird dann im Filtrate bestimmt.

1306. II. **Durch trocknes Chlor oder Salzsäuregas** [4]). Die Trennung wird wie bei der Scheidung von Arsen und Silber (§ 1302) entweder mit Chlor oder Salzsäuregas ausgeführt.

Für die Anwendung des Salzsäuregases bei höheren Temperaturen auf trocknem Wege, d. h. z. B. auf ein trocknes Gemenge von Arsensäure und Bleinitrat — erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Legirung und vollständiges Vertreiben der Säure im Luftstrom von 120° C. —, hat P. Jannasch [5]) für eine Reihe von Arsentrennungen gute Resultate liefernde Verfahren ausgearbeitet. Arsen wird als Arsenochlorid verflüchtigt. Bleichlorid bleibt zurück.

---

[1]) J. B. Moyer: *J. Am. ch. Soc.* **21** (1899), 642.

[2]) *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 404.

[3]) P. Jannasch: *Z. anorg. Ch.* **12** (1896), 132 u. 359.

[4]) J. B. Moyer: loc. cit.

[5]) *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 598; *B.* **27** (1894), 3335; *Z. anorg. Ch.* **9** (1895), 274, u. **12** (1896), 398.

Arsen und Wismuth.

1307. Für diese wichtige Scheidung kennt man nur die früher beschriebenen Verfahren der Scheidung des Arsens von den Metallen der Cadmiumgruppe.

Arsen und Kupfer.

1308. I. **Durch trocknes Chlor oder Salzsäuregas.** Man verfährt bei Anwendung von Chlor in der gleichen Weise wie bei der Scheidung von Arsen und Silber (§ 1302), und für Salzsäuregas nach Jannasch analog der Trennung von Arsen und Blei (§ 1306).

1309. II. **Durch Chlor (auf nassem Wege).** Die Substanz, welche auch ein Gemisch von Sulfiden sein kann, wird in einer Lösung von Alkalihydrat aufgeschlämmt. Leitet man nun einen Chlorstrom ein, so wird das Kupfer als Oxyd gefällt und das Arsen in Alkaliarsenat übergeführt.

Wenn die Substanz ein Cupriarsenat oder ein Gemenge von Cuprisalz und Arsensäure war, oder durch Oxydation geworden ist, so erreicht man die Scheidung ohne Anwendung von Chlor direct durch Erhitzen mit einer Lösung von Alkalihydrat (siehe Scheidung von Kupfer und Antimon, § 1277), oder bedeutend besser mit Wasserstoffsuperoxyd enthaltender Natriumhydrat-Lösung, in welche man die Kupfer-Arsen-Lösung eintröpfelt. Bei darauf folgendem Kochen fällt schwarzes Cuprioxyd aus, welches sich nach starker Verdünnung der Flüssigkeit ausgezeichnet filtriren und auswaschen lässt. Arsen wird als $NH_4MgAsO_4 + 6\,H_2O$ aus dem Filtrat vom Cuprioxyd, nach erfolgter Neutralisation mit Salpetersäure, durch Magnesiummixtur gefällt[1]).

1310. III. **Durch Verflüchtigung des Arsensulfides**[2]). Die mit Schwefel gemischte Substanz wird in einem Rose'schen Tiegel unter Zuleitung von Wasserstoff erhitzt, bis zwei auf einander folgende Wägungen übereinstimmen. Das Arsensulfid wird verflüchtigt und das Kupfer bleibt als Cuprosulfid zurück (vergl. auch § 1297).

Das Verfahren ist kein eigentliches Scheidungsverfahren, weil eines der Elemente der Bestimmung entzogen wird.

1311. IV. **Durch ein Alkalisulfocyanid und schweflige Säure.** Das Kupfer wird als Cuprosulfocyanid gefällt (§ 901); das Arsen bleibt als Arsenit in Lösung.

1312. V. **Durch Magnesiummixtur.** Zu der Lösung, welche das Arsen als Arseniverbindung enthalten muss, setzt man Ammoniak im Ueberschusse und dann Magnesiummixtur. Das Arsen wird als Ammonium-Magnesiumarsenat gefällt, während das Kupfer in Lösung bleibt.

---

[1]) P. Jannasch: op. cit. S. 98.

[2]) Ebelmen: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **25** (1849), 98; Rivot, Beudant und Daguin: *Ann. d. mines* [5] **4** (1853), 267; H. Rose: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 413.

Es gelingt jedoch nicht, wenigstens wenn grosse Mengen von Kupfer zugegen sind, den Magnesiumniederschlag ganz frei von Kupfer zu erhalten; es ist anzurathen, den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure zu lösen und ihn durch Zusatz von etwas Magnesiummixtur und Ammoniak wieder hervorzurufen. In Gegenwart von Weinsäure erhält man von Anfang an einen durch Kupfer weniger verunreinigten Niederschlag.

1313. VI. **Durch Milchzucker.** Man kann das Kupfer in Gegenwart von Arsen aus der alkalischen Tartratlösung als Cuprooxyd fällen; das Arsen bleibt in Lösung.

1313a. VII. **Durch Kaliumoxalat.** Zu einer concentrirten, heissen Cupri-Arseni-Lösung setzt man Kaliumoxalat im Ueberschuss. Beim Abkühlen fällt fast alles Kupfer als Cupri-Kaliumoxalat sogleich, der Rest nach Zusatz des etwa doppelten Volumens 80—90 %iger Essigsäure aus. Arsen bleibt gelöst.

1314. Bemerkung. Um sehr kleine Mengen Arsen neben verhältnissmässig sehr grossen Mengen von Kupfer zu bestimmen, kann man alles Arsen durch Zusatz von einigen Tropfen absolut arsenfreien Ferrichlorids zur Kupfer-Arsenlösung und durch darauf folgendes Uebersättigen derselben mit Ammoniak in einem verhältnissmässig geringen und doch voluminösen Niederschlage gewissermaassen concentriren, vorausgesetzt, dass das Arsen vorher als Arsensäure vorhanden oder zu Arsensäure oxydirt worden war. Man erhält ein Niederschlagsgemisch von Ferriarsenat und Ferrihydrat, welches durch etwas mitgerissenes Kupfer verunreinigt ist. Löst man den Niederschlag in Salzsäure und behandelt man die Lösung unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff, so werden Sulfide von Kupfer und Arsen gefällt, welche nach einem der soeben beschriebenen oder nach einem der allgemeinen Verfahren geschieden werden.

Wir erinnern ferner daran, dass durch den elektrischen Strom das Arsen aus salpetersaurer Lösung, welche gleichzeitig Kupfer enthält, erst, nachdem dieses gefällt ist, abgeschieden wird. Dieses verschiedene Verhalten beider Metalle findet bei der Analyse des Handelskupfers vortheilhafte Anwendung (vergl. § 1278a).

Arsen und Cadmium.

1315. I. **Durch Magnesiummixtur.** Man verfährt, wie bei der Scheidung von Arsen und Kupfer (§ 1312) in Gegenwart von Ammoniumtartrat.

Bemerkung. Auch bei dieser Scheidung kann man, entsprechend dem in der Schlussbemerkung zur Scheidung von Arsen und Kupfer (§ 1314) angegebenen Verfahren, das Arsen in einer geringen Menge eines Ferriniederschlages concentriren.

1315a. II. **Durch trocknes Salzsäuregas auf trocknem Wege.** Dieses Verfahren ist bei der analogen Arsen-Blei-Trennung kurz besprochen worden.

Arsen und die Metalle der Gruppe des Eisens.

1316. I. **Durch Magnesiummixtur.** Setzt man zu der das Arsen als Arseniverbindung enthaltenden Lösung Weinsäure oder ein Tartrat und dann Ammoniak im Ueberschusse, durch welches in Gegenwart einer genügenden Menge Tartrat keine Trübung entstehen darf, so wird das Arsen auf Zusatz von Magnesiummixtur als Arsenat gefällt.

Dieses sehr einfache Verfahren giebt leider nicht besonders scharfe Resultate.

1316a. II. **Durch trocknes Salzsäuregas auf trocknem Wege.** Die Trennung vollzieht sich ganz analog den schon erwähnten Scheidungen nach diesem Verfahren. Nur liegt in diesen Fällen die Verflüchtigungstemperatur des Arsenochlorides höher, nämlich bei 300 bis 400°.

Arsen und die Metalle der Gruppe des Eisens (Chrom und Aluminium ausgenommen).

1317. I. **Durch Verflüchtigung des Arsens als Sulfid.** Man erhitzt, wie bei der entsprechenden Scheidung von Arsen und Kupfer (§ 1310), die Substanz mit Schwefel in einem Rose'schen Tiegel unter Zuleiten von Wasserstoff.

Ist Cobalt zugegen, so ist nicht darauf zu rechnen, dass die letzten Spuren von Arsen verflüchtigt werden.

Waren nur Zink, Mangan oder Eisen zugegen, so kann man das Arsen aus dem Gewicht der zurückgebliebenen Sulfide durch Differenz bestimmen.

1318. II. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Natriumhydrat**[1]. Die schwach saure — meist salpetersaure — Lösung wird in ein wässriges Lösungsgemisch von Natriumhydrat und Wasserstoffsuperoxyd eingetröpfelt und diese Mischung erhitzt. Arsen bleibt in Lösung, aus welcher es als Ammonium-Magnesiumarsenat abgeschieden wird, die übrigen Metalle fallen als Superoxyde bez. Superoxydhydrate aus. Für die Trennung des Arsens von Zink mittels alkalischer Wasserstoffsuperoxyd-Lösung wird Kaliumcarbonat statt Natriumhydrat angewendet.

Dieses Verfahren ist dem bislang am meisten angewendeten Schwefelwasserstoff-Verfahren (§ 1236) an Sicherheit und Schnelligkeit noch überlegen.

Arsen und Nickel oder Cobalt.

1319. I. **Durch trocknes Chlor.** Das Verfahren stimmt mit dem bereits mehrfach beschriebenen überein (siehe z. B. § 1302).

1319a. II. **Durch Chlor (auf nassem Wege).** Man setzt zu der Lösung ein Alkalihydrat und leitet Chlor ein.

Nickel und Cobalt werden als Nickelioxyd und Cobaltioxyd gefällt; das Arsen bleibt als Arsenat in Lösung (vergl. § 1280).

---

[1]) P. Jannasch: op. cit. S. 63 ff.

1320. III. **Durch Ferrichlorid.** Das in der Schlussbemerkung zur Scheidung von Arsen und Kupfer (§ 1314) angegebene Verfahren ist in diesem Falle etwas einfacher, weil aus der Lösung des Ferrinieder-schlages nur Arsen, aber kein Nickel oder Cobalt gefällt wird.

Arsen und Zink.

1321. **Durch Ferrichlorid.** Es gilt das im vorigen Paragraphen Gesagte.

Arsen und Mangan.

1322. **Durch Ferrichlorid.** Wie soeben angegeben wurde.

Arsen und Eisen.

1323. **Durch Titrimetrie.** Ist das Eisen verhältnissmässig im Ueberschusse vorhanden, so kann man beide Elemente zusammen durch Ammoniak fällen und den Niederschlag glühen: das Product ist As_2O_5 und Fe_2O_3.

Bestimmt man nun das eine der Elemente, also entweder das Arsen, oder, was leichter ausführbar, das Eisen, so erhält man das andere Element indirect durch Berechnung (vergl. die Bestimmung der Phosphorsäure).

Ist die Menge des Arsens sehr gering, so muss dieses direct bestimmt werden; denn jeder kleine Fehler bei der Eisenbestimmung würde auch einen ganz unverhältnissmässig grossen Fehler in Bezug auf die indirecte Arsenbestimmung mit sich bringen.

Arsen und die Metalle der Gruppe des Baryums.

1324. **Durch Schwefelsäure.** Man fällt die Metalle durch Schwefelsäure — wenn Strontium und besonders Calcium (§ 462) zugegen sind, unter Zusatz von Alkohol —; das Arsen bleibt in Lösung.

Arsen und die Alkalien.

1325. **Durch Magnesiummixtur.** Die Lösung, welche das Arsen als Arsenat enthalten muss, wird mit Ammoniak und Magnesiummixtur behandelt (§ 1197).

In dem von dem Arsenatniederschlage getrennten Filtrate können nöthigenfalls die Alkalien nach Entfernung des Magnesium-Ueberschusses bestimmt werden.

Gold und alle Metalle ausser Silber.

1326. **Durch Reduction.** Die salzsaure Lösung wird mit Ferrosulfat oder Ferrochlorid behandelt; das gesammelte Gold wird gewogen (§ 1213).

Man kann zur Fällung auch Oxalsäure oder Hydroxylaminchlorhydrat anwenden.

Gold und Zinn, Antimon oder Arsen.

1327. Durch Chlorwasserstoffgas[1]). Man fällt die vier Metalle durch Schwefelwasserstoff; das Sulfidgemisch wird unter Zuleitung von Chlorwasserstoff im Schiffchen erhitzt: Zinn und Antimon werden als Chloride, Arsensulfid als solches verflüchtigt, während das Gold im Schiffchen zurückbleibt.

Gold und die Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Eisens.

1328. Durch Salpetersäure[2]). Man behandelt Legirungen von Gold und den bezeichneten Metallen mit Salpetersäure (1,2 bis 1,3 sp. G.), welche nur das Gold ungelöst lässt. Ist die Legirung so reich an Gold, dass dieses nicht in fein vertheiltem Zustande zurückbleibt, so muss sie zu einem dünnen Blättchen ausgeplattet werden; das kann entweder mit einem Hammer auf einem Amboss oder durch Auswalzen geschehen. Das letztere Verfahren ist in den Probirlaboratorien, welche mit dieser Scheidung viel beschäftigt und dementsprechend eingerichtet sind, das übliche.

Bei einem etwa 25 % übersteigenden Goldgehalte muss die Legirung vor der Scheidung mit einem der Metalle, welches nicht zu schwer schmelzbar ist, zusammen geschmolzen werden; besteht die Legirung im Wesentlichen aus Gold und Silber, so wählt man dazu das letztere Metall (siehe § 1216), sonst auch wohl Kupfer.

Bei Abwesenheit von Blei kann man auch Schwefelsäure zur Scheidung benutzen; das Verfahren ist aber unbequemer auszuführen.

Gold und Silber.

1329. Durch Königswasser. Ueberschreitet der Silbergehalt einer Legirung von Gold und Silber nicht etwa 15 %, so lässt sich der Silbergehalt leicht bestimmen, indem man die Legirung mit Königswasser behandelt, die Lösung durch Abdampfen stark concentrirt und mit reichlichen Mengen Wasser wieder aufnimmt.

---

[1]) De Koninck und Lecrenier: *Z. angew. Ch.* **1888**, 352; *R. univ. d. M.* [3] **2** (1888), 98.

[2]) Das Verfahren der Scheidung von Gold und Silber durch Salpetersäure ist in den Probirlaboratorien, in den Münzen und ähnlichen Anstalten durch gesetzliche Vorschriften, welche in einzelnen Ländern nicht immer genau übereinstimmen, geregelt. Wir glauben die Einzelheiten, dem Plane unseres Buches gemäss, nicht näher erörtern zu sollen, sondern verweisen auf die Handbücher über Probirkunst (vergl. § 1002, S. 91, Fussnote). Neuerdings sind weitere Verbesserungen der Scheidung von Gold und Silber von A. Bock (*Ch.-Z.* **21** (1897), 973, und **22** (1898), 358) vorgeschlagen worden.

Man erhält das Silber als Chlorid, welches auf einem Filter gesammelt und gewogen werden kann.

Es kann indessen leicht vorkommen, dass beim Eindampfen etwas Gold reducirt wird; es ist deshalb sicherer, das ausgewaschene Silberchlorid in Ammoniak zu lösen und so das in ihm event. enthaltene Gold als Rückstand zu gewinnen.

Die Lösung des Silberchlorides wird, nachdem das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen ausgetrieben ist, mit Salpetersäure angesäuert, um das gelöste Silberchlorid wieder zu fällen.

Gold und Quecksilber.

1330. Durch Verflüchtigung. In einem Amalgame bestimmt man das Gold durch Erhitzen der Substanz auf Rothgluth: das Quecksilber wird verflüchtigt.

Will man dieses direct bestimmen, so muss man einen mit einer Vorlage versehenen Apparat anwenden; man erleichtert die Uebertreibung des Quecksilberdampfes durch Zuleiten eines Gasstromes (Wasserstoff, Kohlensäure, Leuchtgas).

Gold und Blei, Wismuth, Kupfer.

1331. Durch Cupellation. Ueber das Verfahren siehe § 1002.

Gold und die Metalle der Gruppen des Baryums und Kaliums.

1332. I. **Durch Reduction auf trocknem Wege.** Die einzigen wichtigen Verbindungen des Goldes mit diesen Metallen sind die Doppelchloride. Erhitzt man diese in einem Rose'schen Tiegel unter Zuleitung von Wasserstoff, so werden sie zersetzt, und zwar derart, dass das Gold zurückbleibt, wenn man das Glühproduct mit reinem oder mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufnimmt.

1333. II. **Durch Elektrolyse.** Will man in den bezeichneten Verbindungen nur das Gold bestimmen, so kann man das elektrolytische Verfahren (§ 1215) anwenden.

Platin und Gold.

1334. Durch Ammoniumchlorid. Man setzt zu der Lösung der Chloride einen geringen Ueberschuss von Ammoniumchlorid, dampft beinahe zur Trockne und nimmt mit Alkohol auf. Das Gold geht in Lösung.

Das gefällte Ammoniumplatinchlorid wird durch Glühen zerstört, und das zurückgebliebene Platin wird gewogen (§ 1220)[1].

[1]) Vergl. auch das Verfahren mittels Wasserstoffsuperoxyd und Natriumhydrat von L. Vanino und L. Seemann: *B.* **32** (1899), 1968.

Platin und Zinn, Antimon, Arsen.

1335. Durch Chlorwasserstoffgas. Man verfährt wie bei der Scheidung des Goldes von denselben Metallen (§ 1327); das Platin bleibt, ebenso wie das Gold, im Rückstande.

Platin und die Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Eisens.

1336. Durch Schwefelsäure. Die durch Hämmern oder Walzen ausgeplattete Legirung wird mit Schwefelsäure, welche nur wenig verdünnt sein darf, behandelt; das Platin bleibt ungelöst zurück.

War Blei vorhanden, so bleibt bei dem Platin Bleisulfat, welches nach vollständigem Auswaschen des Rückstandes durch Ammoniumtartrat oder Ammoniumacetat oder in anderer Weise aufgelöst wird.

— Man kann nicht, wie beim Golde, die bequemere Scheidung durch Salpetersäure anwenden, weil diese Säure auch das Platin in manchen Legirungen auflösen kann.

Platin und die Metalle der Gruppen des Baryums und Kaliums.

1337. I. **Durch Reduction auf trocknem Wege.** Man verfährt genau wie bei der Scheidung des Goldes von denselben Metallen (§ 1332).

1338. II. **Durch Wasserstoff auf nassem Wege.** Die Lösung der Chloride wird unter einer Atmosphäre von Wasserstoff erhitzt (siehe § 440, 3tes Mittel); das Platin wird als Metall gefällt.

Man darf die in § 440 angegebene Vorsicht, das Wasserstoffgas durch Kohlensäure zu verdrängen, bevor man Luft zutreten lässt, nicht versäumen.

1339. III. **Durch Formiate**[1]). Man fällt das Platin durch Erwärmen der Lösung nach Zusatz eines Formiates. Das Natriumformiat und das Calciumformiat sind die geeignetsten. Will man keine nichtflüchtigen Stoffe einführen, so lässt sich auch Ammoniumformiat, welches man durch Neutralisiren von Ameisensäure mit Ammoniak selbst darstellen kann, anwenden.

1340. IV. **Durch Elektrolyse.** Das Platin wird durch Elektrolyse gefällt (§ 1225); gelöst bleiben die anderen Metalle mit Ausnahme derjenigen, welche durch die zuzusetzende Schwefelsäure niedergeschlagen werden; man erhält dieselben als Sulfate durch Filtration, bevor man zur Elektrolyse schreitet.

---

[1]) Siehe Bd. I, § 307, S. 285.

Capitel XII.

Aufsuchung aller Metalle.

Allgemeine Bemerkungen.

1341. Für die Verfahren, welche bei der Aufsuchung sämmtlicher Metalle zu wählen sind, haben wir auf verschiedene Möglichkeiten Rücksicht zu nehmen, welche durch die Natur des zu analysirenden Stoffes, durch seinen physikalischen Zustand und durch besondere Umstände, unter welchen er vorliegt, gegeben sind.

Vom Einfachen zum Complicirteren fortschreitend, haben wir folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Der Stoff ist eine saure oder neutrale Lösung, welche frei von Phosphaten ist.
2. Er ist eine saure oder neutrale Lösung, welche Phosphate enthalten kann.
3. Der Stoff ist eine alkalische Lösung.
4. Er ist ein fester Körper.

Mit den Kenntnissen, welche wir bisher erworben haben, können wir nur die durch die beiden ersten Fälle gestellten Aufgaben befriedigend lösen; um eine alkalische Flüssigkeit oder einen festen Körper zu analysiren, müssen wir die Eigenschaften der Metalloid-Verbindungen kennen. Wir stellen daher die Prüfung solcher Stoffe für spätere Erörterungen zurück.

Wir werden unten (§ 1355) den Grund kennen lernen, weshalb die Analyse einer Phosphate enthaltenden Lösung verwickelter ist als diejenige einer phosphatfreien Lösung.

Beginnen wir irgend eine Analyse, so stellen wir zunächst die Frage: mit welchen Substanzmengen muss man arbeiten?

A priori neigt man zu der Annahme, dass die Ergebnisse um so sicherer und um so genauer ausfallen werden, je grösser die in Arbeit genommene Probemenge ist. Diese Annahme ist aber in dieser Allgemeinheit nicht richtig.

Allerdings, würde man eine zu geringe Menge des zu analysirenden Stoffes in Arbeit nehmen, so würden sich diejenigen Bestandtheile desselben, welche nicht sehr hervorstechende Eigenschaften besitzen (wie z. B. das Aluminium oder das Zink, um nur Metalle zu erwähnen), oder solche, welche in relativ sehr geringer Menge vorhanden sind, leicht der Beobachtung entziehen.

Andererseits aber werden, wenn man mit einer zu grossen Substanzmenge arbeitet, die Niederschläge zu voluminös, die Filtrationen langwierig und erschöpfende Auswaschungen praktisch unmöglich; hiermit sind die Grundlagen zu schweren Irrthümern gegeben.

Man wird daher gut thun, sich von beiden Extremen fern zu halten und sich in der Wahl der Menge der Substanz von ihrer mehr oder weniger complicirten Zusammensetzung und von der verhältnissmässigen Menge, in welcher die einzelnen ihrer Bestandtheile vorhanden sind, leiten zu lassen. Feste Regeln aufzustellen ist nicht möglich; aber die Erfahrung hat doch gewisse Anhaltspunkte kennen gelehrt.

So wird man nur ausnahmsweise mehr als 2 bis 3 gr der Substanz auf einmal in Arbeit nehmen; im Allgemeinen genügen, wenn von den sämmtlichen verschiedenen Bestandtheilen erheblich hohe procentuale Mengen vorhanden sind, 0,5 oder 1 gr.

Diese Angaben beziehen sich natürlich nur auf feste Stoffe. Von Lösungen dagegen muss man um so grössere Volumina anwenden, je verdünnter sie sind, oder mit anderen Worten: das anzuwendende Volumen muss eine geeignete Menge gelösten Stoffes enthalten.

Diese Ueberlegungen haben aber nur dann Geltung, wenn man von der zu analysirenden Substanz beliebig grosse Mengen zur Verfügung hat. Ist das nicht der Fall, so muss man einen Theil (mindestens $^1/_4$ oder $^1/_3$) der Probe zurückbehalten für den Fall, dass der eine oder der andere Versuch missglückt oder einer Nachprüfung bedarf.

Eine unter gewöhnlichen Umständen ausgeführte Analyse wird über die Natur der in nicht zu geringer Menge vorhandenen einzelnen Bestandtheile befriedigenden Aufschluss geben und bis zu einem gewissen Grade auch eine Abschätzung der relativen Mengen, in welchen sie vorhanden sind, gestatten.

Hat man Grund, zu vermuthen, dass der eine oder der andere Bestandtheil in so ausnehmend geringer Menge vorhanden ist, dass er der Auffindung entgangen sein kann, so muss man eine grössere Probe auf eine specielle Untersuchung verwenden. Bei dieser befolgt man dann womöglich nicht den allgemeinen Weg, sondern sucht durch eine Reihe möglichst einfacher Operationen die bereits bekannten Bestandtheile zu entfernen und die in minimaler Menge vorhandenen und noch aufzusuchenden Bestandtheile in einem Minimum zu concentriren.

Wir wollen z. B. annehmen, es seien die Alkalien in einer Substanz, welche von ihnen nur Spuren, sonst aber die Metalle sämmtlicher Gruppen, auch Magnesium, enthält, nachzuweisen. In diesem Falle wird man nicht nach und nach die Lösung mit Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammonium-Sulfid, -Carbonat und -Phosphat behandeln und nach jedem neuen Reagens filtriren, sondern man kann sogleich Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, dann, ohne zu filtriren, Ammonium-Sulfid, -Carbonat und -Phosphat zusetzen und den ganzen Niederschlag auf einmal filtriren; säuert man

dann das Filtrat mit Salzsäure an, so erhält man durch eine zweite Filtration eine Flüssigkeit, welche neben Ammoniumsalzen nur noch die Salze der aufzusuchenden Alkalien enthält. Letztere gewinnt man schliesslich als Rückstand durch Abdampfen der Flüssigkeit und darauf folgendes Verjagen der Ammoniumsalze durch Abglühen.

Aufsuchung aller Metalle in einer neutralen oder sauren Lösung welche frei von Phosphaten ist.

1342. Welcher Methode man sich auch für diese Aufsuchung bedienen mag, immer hat man vorher durch einen Versuch mit einem Alkalihydrate an einer besonderen Probe festzustellen, ob Ammoniumverbindungen vorhanden sind oder nicht (§ 423)[1]).

Die Aufsuchung der Metalle, in engerem Sinne, lässt sich nach verschiedenen Methoden ausführen.

Erste, sog. classische Methode[2]).

1343. Zu der ziemlich stark verdünnten und auf einem Wasserbade auf 60 bis 70° erwärmten Lösung werden 1 bis 2 Tropfen Salzsäure gesetzt. Entsteht kein Niederschlag, so ist die Lösung frei von Silber- und Mercuro-Salzen und es ist unnöthig, es könnte sogar schädlich sein, mehr von dem Reagens hinzuzufügen. Entsteht dagegen ein Niederschlag, so setzt man, unter tüchtigem Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstabe, nach und nach, jedesmal kleine Mengen der Säure hinzu, bis sich der Niederschlag nicht mehr verändert[3]).

Ein anfangs durch die ersten Säuremengen entstehender, dann aber wieder verschwindender Niederschlag würde auf die Gegenwart von Wismuth und die Bildung von Bismuthi-Oxychlorid hindeuten (§ 928, Nr. 2)[4]).

Einen beträchtlichen Ueberschuss der Säure muss man vermeiden, in Rücksicht auf eine gewisse Löslichkeit des Silberchlorides und Mercurochlorides in Salzsäure, und auch weil ein solcher Ueberschuss die spätere

---

[1]) Man hat alle Erscheinungen, welche der Zusatz von Alkalihydrat hervorruft, zu beachten (vergl. die später beschriebenen Vorversuche).

[2]) Diese Methode ist im Wesentlichen zuerst von Heinrich Rose in seinem *Handbuch der analytischen Chemie* (1. Auflage 1829) mitgetheilt worden. Später hat Remigius Fresenius (geb. 28. December 1818 in Frankfurt a. M., gest. 11. Juni 1897 in Wiesbaden) diese Methode entwickelt und in seiner *Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse* (1. Auflage 1841) veröffentlicht.

[3]) Siehe § 1001, Nr. 2, und § 980, Nr. 3, S. 77, Ausnahmen, welche mit der Gegenwart von Mercurinitrat zusammenhängen.

[4]) Wenn die Lösung Brechweinstein (Antimonyl-Kalium-Tartrat) enthalten sollte, so könnte auch ein im Ueberschuss der Säure wieder löslicher Antimonio-Niederschlag entstehen. Eine sich langsam bildende milchige Trübung, welche weder durch Wärme noch durch einen Säureüberschuss verschwindet, kann von Schwefel herrühren, welcher von anwesendem, sich zersetzendem Hyposulfit stammt.

Fällung einiger Metalle durch Schwefelwasserstoff, wenigstens theilweise, verhindern könnte (§ 1021).

Hat sich ein bleibender Niederschlag gebildet, so überlässt man der Ruhe, aber stets in mässiger Wärme, um einer Fällung von Bleichlorid vorzubeugen.

Die abgeklärte Flüssigkeit decantirt man über ein Filter, auf welchem man dann den Niederschlag sammelt.

Das Filtrat stellt man bei Seite, um es durch die Waschwasser nicht zu sehr zu verdünnen[1]), und den geeignet ausgewaschenen Niederschlag benutzt man zur Aufsuchung des Quecksilbers und des Silbers (siehe § 1023).

Aus dem erkalteten Filtrate scheiden sich bisweilen schuppige, weisse, glänzende Krystalle von Bleichlorid aus; man nimmt von dieser Erscheinung Notiz und decantirt die Lösung.

Die Flüssigkeit, in welcher Salzsäure keinen Niederschlag hervorgerufen hatte, oder das Filtrat, welches von dem entstandenen Niederschlage getrennt worden ist, wird unter den früher angegebenen Bedingungen (§§ 1021 u. 1226) mit Schwefelwasserstoff behandelt, um die Metalle der Gruppen des Cadmiums und des Arsens vollständig zu fällen.

Man merkt sich die Farbe des Niederschlages oder selbst die nach einander entstehenden Färbungen, welche er in dem Maasse der Einwirkung des Reagens annimmt, und filtrirt dann.

Hier, wie in allen ähnlichen Fällen, stellt man das Filtrat bei Seite, ehe man zum Auswaschen des Niederschlages übergeht.

1344. Behandlung des Niederschlages. Der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird in ein Becherglas gespritzt und bei gelinder Wärme mit einem geringen Ueberschusse von Alkalisulfid in bedecktem Gefässe digerirt[2]). Nach $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde filtrirt man und

[1]) Diese Art vorzugehen lässt auch Zeit gewinnen, weil man während des Auswaschens des Niederschlages das Filtrat schon weiter behandeln kann.

[2]) Die Auswahl des Alkalisulfides ist nicht gleichgültig. Wir erinnern daran, dass das Stannosulfid nur in den Polysulfiden der Alkalien löslich ist, dass das Cuprisulfid in Ammoniumsulfid nicht vollständig unlöslich ist und dass sich das Mercurisulfid sehr leicht in den Sulfiden der fixen Alkalien löst.

Ist man sicher, dass keine Stannoverbindungen vorhanden sind, so vermeidet man die Polysulfide, weil diese bei der späteren Zersetzung der Sulfosalze durch Salzsäure nur einen leicht irreführenden Niederschlag von Schwefel bewirken würden.

Weiss man, dass die zu analysirende Mischung Mercurisalze enthält, so hütet man sich vor der Anwendung der Sulfide des Kaliums oder des Natriums.

Ist man, im Gegentheile, der Abwesenheit von Quecksilber sicher, so giebt man den Sulfiden der fixen Alkalien, in der Praxis dem Natriumsulfide, den Vorzug, besonders wenn die Gegenwart von Kupfer bekannt ist oder vorausgesetzt wird.

Wenn jedes besondere Merkmal fehlt, so muss man Ammoniumpolysulfid anwenden, welches jedoch einen zu grossen Ueberschuss an Schwefel nicht enthalten darf; es entspricht noch am besten der Gesammtheit der Erfordernisse.

Hat man Ammoniumsulfid angewandt und ist in der zu untersuchenden Mischung

wäscht den Rückstand zuerst mit Wasser, welches etwas Alkalisulfid enthält, dann mit reinem oder, besser, etwas Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus.

Die Anwendung von Alkalisulfid bei den ersten Auswaschungen hat den Zweck, einer Zersetzung der Sulfosalze durch die Kohlensäure und den Sauerstoff der Luft vorzubeugen.

Die Sulfide der Gruppe des Cadmiums werden, wie früher beschrieben ist (§ 1021), behandelt, um in ihnen nach einander das Quecksilber, Blei, Wismuth, Kupfer und Cadmium aufzusuchen.

Das alkalische Filtrat wird mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt; hierdurch werden die Metalle der Arsengruppe wieder als Sulfide gefällt. Nach Filtration von der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden sind, dienen sie zur Prüfung auf die einzelnen Metalle nach den früher angegebenen Verfahren (§§ 1226 ff.).

Zur Prüfung, ob die Säure einen Niederschlag hervorgerufen hat, welcher ausschliesslich aus Schwefel besteht, wie es öfter den Anschein hat, giesst man einen Theil des trüben Flüssigkeitsgemisches in einen Reagircylinder und schüttelt eine Minute lang heftig mit Benzol oder mit Petroläther; da diese nur den Schwefel lösen, findet man die geringsten Spuren von Sulfiden auf und zwar nach Absitzen an der Grenzzone der beiden Flüssigkeiten oder an der Cylinderwand[1]).

1344a. Behandlung des Filtrates. Das saure, mehr oder weniger mit Schwefelwasserstoff beladene Filtrat der ersten Sulfidfällung wird mit Ammoniak und Ammoniumsulfid (§ 700) oder mit Ammoniak in leichtem Ueberschusse und darauf mit einem Strome von Schwefelwasserstoff behandelt. Die Metalle der Eisengruppe werden gefällt, während diejenigen der Gruppen des Baryums und Kaliums in Lösung bleiben. Der Farbe des Niederschlags wird, wie stets, die nöthige Beachtung geschenkt.

Der gesammelte und mit Wasser, welchem eine Spur Ammonium-

Kupfer vorhanden, so wird das gelöste Cuprisulfid aus der Lösung, gleichzeitig mit den Sulfiden des Zinns, Antimons und Arsens, bei der Zersetzung der Sulfosalze durch Salzsäure wieder gefällt.

Bei jeder der zur späteren Analyse dieser Sulfide anzuwendenden Methoden, besonders aber wenn man zur Trennung des Arsens Ammoniumcarbonat benutzt, folgt das Kupfer stets dem Antimon, und namentlich wird es, wie dieses, durch Cadmium auf dem Platinbleche gefällt. Zwar müsste der so erhaltene Kupferfleck roth sein, jedoch ist er, wahrscheinlich in Folge von Spuren von Arsen, welche der Scheidung entgangen, d. h. beim Kupfer geblieben sind, oft mehr oder weniger schwarz, und kann daher leicht mit dem Antimonbeschlage verwechselt werden. Man muss sich also — im Falle der Möglichkeit einer solchen Verwechselung — überzeugen, dass das durch Cadmium gefällte und in Salzsäure unlösliche Metall wirklich Antimon ist. Zu dem Zwecke löst man es in Salpetersäure und Weinsäure und prüft die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, welcher einen orangerothen und nicht schwarzen Niederschlag geben muss.

[1]) R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 573.

sulfid oder vielleicht besser Schwefelwasserstoff zugesetzt ist, ausgewaschene Niederschlag dient zur Aufsuchung der Metalle der Eisengruppe nach den früher (§§ 699 ff.) beschriebenen Methoden.

Das Filtrat, welches von Ammoniumpolysulfid gelb oder bisweilen auch von gelöstem Nickelsulfide mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt ist, wird andauernd gekocht, bis es nicht mehr ammoniakalische Dämpfe abgiebt und farblos geworden ist.

Es scheidet sich während des Kochens ein Niederschlag von Schwefel ab, welchem sich Nickelsulfid, falls es im Filtrat in Lösung war, beigesellt. Ist Nickel anwesend, so filtrirt man, während eine Filtration sonst, nur des Schwefels wegen, nicht erforderlich ist. Die neutral gewordene Lösung wird dann schwach mit Salzsäure angesäuert, um das Ammoniumhyposulfit [1]), welches sie enthalten kann, zu zerstören, und von Neuem gekocht. Durch Filtration erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche die von den angewandten Reagentien stammenden Ammoniumsalze und die Metalle der Gruppen des Baryums und Kaliums enthält.

Es kommt häufig vor, dass die Flüssigkeit trotz der Filtration ein schwach milchiges Aussehen behält, herrührend von einer geringen Menge Schwefel, welche durch das Filter gegangen ist. Diese Trübung könnte spätere Versuche stören. Es ist deshalb anzurathen, sie zum Verschwinden zu bringen. Hierzu werden zwei Mittel angewendet.

1. Man setzt Bromwasser bis zur bleibenden Braunfärbung hinzu und erwärmt; der Schwefel wird hierdurch in Schwefelsäure übergeführt:

$$S + 4\,H_2O + 3\,Br_2 = H_2SO_4 + 6\,HBr;$$

verschwindet die Farbe nicht durch blosses Erwärmen, so zerstört man den Brom-Ueberschuss durch einige Tropfen Ammoniak. Enthält die Lösung Baryum oder Strontium, so entsteht natürlich durch die Einwirkung des Broms ein Sulfatniederschlag, ein Umstand, welchen man nicht übersehen darf.

2. Man setzt zu der Lösung zwei oder drei Tropfen Mercurichlorid und leitet einige Blasen von Schwefelwasserstoff ein; das entstehende Mercurisulfid reisst den Schwefel nieder und eine Filtration giebt jetzt mit Sicherheit ein klares Filtrat (siehe § 59, Bd. I, S. 52).

Bevor man alle diese Operationen ausführt und an die Aufsuchung der Alkalien und alkalischen Erden geht, überzeugt man sich durch einen schnell auszuführenden Versuch, ob die Flüssigkeit überhaupt irgend welche nichtflüchtigen Salze enthält; denn ist das nicht der Fall, so ist die Ausführung jener Arbeiten zwecklos.

Dieser Versuch besteht darin, dass man in einer Schale einen sehr kleinen Bruchtheil des Filtrates von den Metallen der Eisengruppe ab-

[1]) Aus dem Ammoniumsulfide bildet sich unter dem Einflusse der Luft Hyposulfit.

dampft und den Rückstand glüht. Hinterbleibt noch ein Rückstand nichtflüchtiger Salze, so kann man diesen vortheilhaft zu Versuchen für Flammenfärbungen benutzen (siehe §§ 433 u. 494).

Wenn das Filtrat Nickel enthält, so ist selbstverständlich dieser Versuch erst mit der vom Nickelsulfide befreiten Lösung auszuführen.

1345. Die Aufsuchung der Metalle der Gruppen des Baryums und Kaliums kann in verschiedener Weise geschehen.

1346. I. Die saure Lösung, welche man nach Zerstörung event. vorhandenen Ammoniumhyposulfits mit Salzsäure, wie oben angegeben ist, erhalten hat, wird durch Ammoniak alkalisch gemacht, mit Ammoniumcarbonat versetzt und mässig gekocht. Unter diesen Umständen fallen die Metalle der Baryumgruppe vollständig[1]) als Carbonate aus (siehe § 456, Nr. 4); das Magnesium bleibt, dank den Ammoniumsalzen, welche fast immer in genügender Menge in der Flüssigkeit vorhanden sind, in Lösung.

Hatte man Grund anzunehmen, dass die vorhandene Ammoniumsalz-Menge nicht ausreichend ist, so setzt man Ammoniumchlorid hinzu.

In dem geeignet ausgewaschenen Niederschlage sucht man die Metalle der Gruppe des Baryums auf, nachdem man ihn in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure auf dem Filter aufgelöst und einen Vorversuch gemacht hat.

Im Filtrate endlich sucht man das Magnesium und dann die Alkalien (§§ 424 ff.).

1347. II. Man lässt in die saure Lösung einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure fallen; erhält man keinen Niederschlag (Baryum ist dann überhaupt nicht und Strontium nicht in erheblichen Mengen vorhanden), so setzt man Ammoniak und Ammoniumoxalat hinzu, um Kalk nachzuweisen und eventuell abzuscheiden.

War jedoch durch Schwefelsäure ein Niederschlag entstanden, so setzt man einen Ueberschuss von Ammoniumsulfat hinzu, um Baryum und Strontium zu fällen, und filtrirt. In dem Niederschlage sucht man Baryum und Strontium durch Flammenreaction auf; das Filtrat wird, wie vorher, mit Ammoniumoxalat behandelt.

Das vom Calcium-Niederschlage getrennte Filtrat wird zur Aufsuchung der Metalle der Kaliumgruppe benutzt (§§ 423 ff.).

Diese zweite Methode ist nur zu empfehlen, wenn man von vorn herein der Abwesenheit von Strontium sicher ist (§ 492).

1347a. III. Es werden nach einander Baryum mittels Ammoniumchromat, Strontium mittels Ammoniumsulfat und Calcium mittels Ammoniumoxalat gefällt. Der jedesmal erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und durch Flammenfärbungsversuche geprüft. Im letzten Filtrate sind nur die Metalle der Kaliumgruppe.

---

[1]) Bei Gegenwart von sehr viel Ammoniumsalzen kann die Carbonatfällung theilweise verhindert werden.

1348. Ersatz des Schwefelwasserstoffes durch Ammoniumthioacetat. Um der lästigen Entwickelung von Schwefelwasserstoff enthoben zu werden, haben R. Schiff und N. Tarugi [1]) denselben durch Thioessigsäure, CH_3COSH, bez. durch Ammoniumthioacetat, $CH_3COS(NH_4)$, ersetzt. Dieses Salz wird durch heisse Salzsäure unter Entbindung von *in statu nascendi* sehr energisch wirkendem Schwefelwasserstoff vollständig und ohne Abscheidung von Schwefel zersetzt; ebenso verhält sich die Thioessigsäure selbst (vergl. § 883, Nr. 4, Fussnote 4).

Die Thioessigsäure erhält man durch Einwirkung von Eisessig auf Phosphorpentasulfid [2]). Zur Bereitung von Ammoniumthioacetatlösung wird die Säure unter Vermeidung eines Ueberschusses in verdünntem Ammoniak gelöst und diese Lösung auf das dreifache Volumen der Säure selbst gebracht. Von dieser so verdünnten Ammoniumthioacetatlösung setzt man der zu untersuchenden Flüssigkeit, wenn dieselbe etwa 0,5 bis 1 gr fester Substanz entspricht, bei gewöhnlicher Temperatur $1^1/_2$ bis 2 cc zu, erhitzt bis nahe, aber nicht ganz zum Sieden, und lässt erkalten.

Aus der stets sauer zu haltenden Flüssigkeit sind jetzt die Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Arsens vollständig als Sulfide gefällt. Es ist besonders werthvoll, dass auch aus Arsenaten das Arsen durch das Reagens beim Erwärmen als Arsenosulfid vollständig abgeschieden wird.

Der Niederschlag wird wie die durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfide untersucht; zur weiteren Untersuchung des Filtrates verwenden die Verfasser jedoch nach wie vor Ammoniumsulfid.

Ob sich diese Abänderung der Methode dauernd bewähren wird, wird vorzugsweise von der Haltbarkeit der Thioessigsäure beim Aufbewahren abhängen. Das Ammoniumthioacetat ist nicht unbegrenzt lange haltbar; die Verfasser empfehlen vielmehr, das Reagens nach Verlauf von etwa zehn Tagen zu erneuern.

Zweite Methode.

1349. Durch schweflige Säure [3]). Die ursprüngliche Flüssigkeit wird zunächst, wie bei der ersten Methode, mit Salzsäure behandelt, um die Metalle der Gruppe des Silbers aufzufinden und abzuscheiden.

Zu der klaren, eventuell durch Filtration geklärten Flüssigkeit setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat; entsteht durch dieses Reagens ein Niederschlag, so fährt man mit seinem Zusatze fort, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, und lässt während einer halben Stunde absitzen.

---

[1]) *B.* **27** (1894), 3437.

[2]) *B.* **28** (1895), 1204; *Z. angew. Ch.* **1895**, 383.

[3]) *Mon. sc. de Quesneville* [4] **9** (1895), 88. Diese Methode hat Prof. De Koninck seit mehreren Jahren in seinem Laboratorium mit bestem Erfolg angewandt.

Der Sulfatniederschlag wird gesammelt und ausgewaschen; er enthält das Baryum und das Strontium als Sulfate, welche Calcium mit niedergerissen haben können[1]); er kann auch Blei enthalten.

Das Baryumsulfat ist so ausserordentlich schwer löslich, dass man aus dem Ausbleiben eines Niederschlages durch Schwefelsäure auf die Abwesenheit wesentlicher Mengen dieses Metalles mit Sicherheit schliessen kann[2]); sehr geringe Mengen Strontium würden der Fällung entgehen, namentlich in Abwesenheit von Baryum, und das Auftreten eines Niederschlages von Bleisulfat hängt wesentlich von dem Grade der Acidität der Flüssigkeit, ihrer Concentration und von den in ihr enthaltenen Salzen ab.

1350. Behandlung des Sulfatniederschlages. Ein kleiner Theil des Niederschlages wird einem Vorversuche unterworfen, welcher darin besteht, den Niederschlag auf einem Stück Filtrirpapier auszubreiten und einem Strome von Schwefelwasserstoff oder den Dämpfen von Ammoniumsulfid mittels des bei den Bunsen'schen Versuchen angewandten Apparates (Fig. 190) auszusetzen. Bleisulfat wird unter diesen Umständen schwarz.

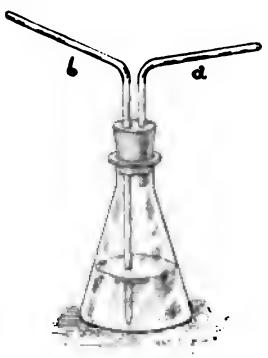


Fig. 190.

Man kann dann den Niederschlag auf einen Platindraht streichen und die Färbung beobachten, welche er der Flamme nach Erhitzen im Reductionsfeuer und nach Befeuchten mit Salzsäure ertheilt (siehe § 494).

Ist die Menge des Bleis einigermaassen erheblich, so darf man nicht im Reductionsfeuer erhitzen, weil das reducirte metallische Blei das Platin zum Schmelzen bringen würde; in diesem Falle muss man sich damit begnügen, direct Salzsäure anzuwenden.

— Die systematische Prüfung des Sulfatniederschlages kann in folgender Weise geschehen: man digerirt ihn mit einer Lösung von Kaliumsulfat und von Kaliumcarbonat, filtrirt, wäscht aus und behandelt das Ungelöste mit Essigsäure, welche die Carbonate des Bleis und Strontiums löst, dagegen das Baryum als Sulfat zurücklässt. Letzteres kann alsdann noch durch Flammenreaction identificirt werden. Die essigsaure Lösung, mit einem Strome von Schwefelwasserstoff behandelt, giebt einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid, nach dessen Entfernung man das Strontium aufsucht, z. B. durch Abdampfen der Lösung zur Trockne und Prüfung des Rückstandes durch Flammenreaction.

Man kann auch den Sulfat-Niederschlag durch ein Alkalicarbonat

---

[1]) In Abwesenheit von Baryum und Strontium bleibt Calcium vollständig in Lösung, wenn die Flüssigkeit nicht zu concentrirt ist, was überhaupt vermieden werden sollte.

[2]) Baryumsulfat ist in Gegenwart von Salzsäure und von manchen Metallsalzen, namentlich von Ferrichlorid, nicht ganz unlöslich.

aufschliessen, die Schmelze in Wasser aufnehmen und den Schmelzrückstand, welcher das Blei als gelbes Oxyd, das Baryum und das Strontium als weisse Carbonate enthält, filtriren, auswaschen und hiernach in Essigsäure auflösen. In dieser Lösung ermittelt bez. scheidet man von einander in nachstehender Reihenfolge das Blei durch Schwefelwasserstoff, das Baryum durch ein Alkalichromat und schliesslich das Strontium durch ein Alkalicarbonat.

1351. Behandlung des Filtrates. Das vom Sulfatniederschlage getrennte Filtrat wird mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure versetzt, bis diese vorherrscht, und alsdann zum Kochen erhitzt, bis der Ueberschuss des Reagens vollständig ausgetrieben ist[1]).

Diese Behandlung bezweckt, die Chromate zu Chromisalzen, die Permanganate zu Manganosalzen, die Ferrisalze zu Ferrosalzen, die Arsenate zu Arseniten zu reduciren; auch die Antimoniiverbindungen werden reducirt; wenn ferner die Substanz, oder vielmehr die Lösung, freies Chlor, Brom oder Jod enthielt, sei es, dass dieselben als solche bereits in der Substanz vorhanden oder unter dem Einflusse der zum Auflösen angewandten Säure gebildet waren, so werden diese Elemente, ebenso wie die Mehrzahl ihrer Sauerstoffsalze, in die Wasserstoffverbindungen übergeführt.

Man vermeidet bei dieser Arbeitsweise die sonst so häufige Abscheidung von Schwefel beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff, und erhält ausserdem sofort, schon in der Kälte, die Fällung des Arsens und ebenso dessen vollständige Scheidung vom Zink, welche sonst gehemmt würde (siehe § 657, Nr. 2).

Durch die Einwirkung der schwefligen Säure kann aber doch ein Niederschlag von Schwefel und gleichzeitig von Sulfid entstehen. Das Auftreten derselben ist ein sicheres Kennzeichen für die Anwesenheit von Stannosalzen; denn das Stannochlorid reducirt die schweflige Säure:

$$3\,Sn_2Cl_4 + 2\,SO_2 + 12\,HCl = 6\,SnCl_4 + 4\,H_2O + 2\,H_2S;$$

der, wie die Formel zeigt, entstehende Schwefelwasserstoff kann aber entweder mit einem Ueberschusse von schwefliger Säure oder mit dem vorhandenen Stannochlorid bez. entstandenen Stannichloride oder mit anderen vorhandenen Metallverbindungen in Reaction treten (siehe § 1132, Nr. 17):

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S,$$
$$Sn_2Cl_4 + 2\,H_2S = Sn_2S_2 + 4\,HCl,$$
$$SnCl_4 + 2\,H_2S = SnS_2 + 4\,HCl.$$

---

[1]) Die vollständige Vertreibung hat stattgefunden, wenn der Geruch nach Schwefeldioxyd gänzlich verschwunden ist oder die entweichenden, durch Abkühlung condensirten Dämpfe eine Lösung von Ferri-Ferricyanid (Mischung von Ferrichlorid und Kaliumferricyanid) nicht mehr bläuen. Die mit schwefliger Säure zu reducirende Lösung darf nicht zu sauer sein, da die Reduction dann schwer vollständig wird.

Ausserdem könnten durch die schweflige Säure Mercuro- oder Cuprosalze gefällt werden; namentlich beim Erwärmen kann ein Niederschlag von Mercurochlorid durch Reduction von Mercurichlorid[1]) entstehen; man kann den Niederschlag sammeln und näher prüfen oder in der Flüssigkeit belassen.

Diese Fällung von Schwefel und Sulfid sowie diejenige der Mercuro- oder Cuproverbindungen ändert jedoch den Gang des Verfahrens nicht. Es ist bemerkenswerth, dass die Anwesenheit eines so energischen Reductionsmittels, wie es das Stannosalz ist, die Möglichkeit der Anwesenheit jeder durch schweflige Säure reducirbaren Substanz ausschliesst und in solchen Fällen daher den Gebrauch dieses Reagens unnöthig macht.

Andererseits kann Stannochlorid nicht in einer Lösung vorhanden sein, welche ein Chromat, Permanganat, Ferrisalz, freies Halogen, Hypochlorit oder selbst Arsenat enthält.

Nachdem der Ueberschuss von schwefliger Säure — wie eingangs erwähnt — durch Kochen ausgetrieben ist, sättigt man die Flüssigkeit, mag sie klar oder trübe sein, mit Schwefelwasserstoff und setzt die Analyse wie bei der ersten Methode hinsichtlich der Gruppen des Arsens, des Cadmiums und des Eisens fort, ausgenommen allein folgenden Fall: Hat man in dem Niederschlage durch Schwefelsäure die Anwesenheit von Blei erkannt, so ist es nicht mehr nöthig, danach zu suchen; man umgeht also die Mühe, den in Flüssigkeit verbliebenen Rest dieses Metalles abzuscheiden; man muss aber berücksichtigen, dass er mit dem Bismuthihydroxyde durch Ammoniak ausfallen wird, d. h. man muss den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag ausdrücklich auf Wismuth prüfen (§ 1021, S. 110).

Da ferner in Folge der Behandlung mit schwefliger Säure in dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlage nur Stannisulfid, aber kein Stannosulfid vorhanden sein kann, so kann man bei der Scheidung der Gruppe des Arsens von derjenigen des Cadmiums von der Anwendung von Polysulfiden Abstand nehmen, was einen weiteren Vortheil dieser Methode bedeutet.

Für diese Gruppen-Scheidung geben wir dem Natriumsulfide gern den Vorzug, wenn die Substanz nicht gleichzeitig Quecksilber und Cadmium enthält; der Grund ist der, dass, wenn die Substanz Quecksilber enthält, das Mercurisulfid vollständig in Lösung geht und durch Säuren zusammen mit den Sulfiden der Metalle der Arsengruppe wieder gefällt wird (siehe § 979, Nr. 3).

In dem Falle, dass die zu analysirende Substanz Cadmium enthält,

---

[1]) Die Gegenwart einer grossen Menge von Alkalichloriden hindert das Eintreten dieser Reduction (H. Debray: *C. r.* **94** (1882), 1222).

würde, weil das Cadmiumsulfid Mercurisulfid zurückhält[1]) (siehe § 979, Nr. 3), durch Natriumsulfid keine vollständige Trennung erreicht werden; man zieht daher Ammoniumsulfid vor.

Die Fällung der Metalle der Eisengruppe geschieht, wie bei der classischen Methode, durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder durch Ammoniumsulfid.

Da Baryum und Strontium bei Beginn der Analyse bereits ausgeschieden wurden, bleiben in der Flüssigkeit nach dieser Fällung nur Calcium und die Kaliumgruppe.

Das Calcium wird gefunden und abgeschieden durch Ammoniumoxalat, das Magnesium und die Alkalimetalle durch die bekannten Mittel (§§ 423 ff.).

— Die Vortheile der soeben beschriebenen Methode gegenüber der vorhergehenden sind nicht nur die bereits oben angegebenen; diese Methode gestattet ausserdem, mit grösserer Sicherheit kleine Mengen von Baryum zu finden, denn nach der gewöhnlichen Methode findet man dieses Metall erst gegen das Ende der Analyse, nachdem man Ammoniak und Ammoniumsulfid angewandt hat, Reagentien, welche, durch einen möglichen Gehalt an Sulfat und an Carbonat, das Baryum mit den Metallen der Eisengruppe fällen können. Ausserdem kann Baryum auch durch diejenige Schwefelsäure gefällt werden, welche durch die Einwirkung von event. vorhandenen Ferri- oder Cuprisalzen auf Schwefelwasserstoff gebildet worden sein kann (vergl. § 896, Nr. 3).

Bei der Analyse phosphathaltiger Mischungen kann die Methode bisweilen einen weiteren Vortheil bieten, welchen wir später besprechen werden (§ 1357).

— In Gegenwart von Salpetersäure in grossen Mengen ist die Methode nicht praktisch, in Rücksicht auf die Reaction zwischen dieser Säure und der schwefligen Säure; kommt dieser Fall vor, so muss man die Salpetersäure entfernen und die Nitrate zerstören, indem man, nach Abscheidung der Metalle der Silbergruppe, mit Salzsäure abdampft.

Dritte Methode.

1352. Durch Alkaliacetate. Diese Methode, bei welcher man von der Einwirkung der Alkaliacetate auf die den Sesquioxyden M_2O_3 entsprechenden Salze Gebrauch macht, ist bei Anwesenheit von Chrom nicht anwendbar (siehe § 522, Nr. 9).

Wie bei den vorhergehenden Methoden fällt man die Metalle der Silbergruppe durch Salzsäure und dann die Metalle der Gruppen des Cadmiums und Arsens durch Schwefelwasserstoff.

Das Filtrat von diesen Sulfiden behandelt man warm in Gegenwart

[1]) Polstorff und Bülow: *Arch. der Pharm.* **229** (1891), 292. Professor De Koninck hat durch Versuche, welche er mit seinem Assistenten Dr. Nihoul ausgeführt hat, diese Thatsache bestätigt gefunden.

von Ammoniumsalzen mit Ammoniak, Ammoniumsulfid und Ammoniumcarbonat.

Man erhält so die Metalle der Gruppen des Eisens und Baryums in einem Niederschlage vereinigt, während in dem Filtrate von diesem Niederschlage nur noch die Metalle der Kaliumgruppe enthalten sein können. Letztere werden nach bekannten Methoden (§§ 424 ff.) geschieden, und wir haben uns hier nur mit dem Niederschlage zu beschäftigen.

Man digerirt denselben kalt mit sehr verdünnter Salzsäure, welche nur die Sulfide des Nickels und Cobalts, mit Schwefel gemischt, ungelöst zurücklässt.

In einem Theile der durch Kochen vom Schwefelwasserstoffe befreiten Lösung weist man das Eisen, welches als Ferrosalz vorhanden ist, durch Kaliumferricyanid nach.

Zu einem anderen Theile der Lösung setzt man, um die vorhandenen Ferrosalze in Ferrisalze überzuführen, etwas Salpetersäure und concentrirt und neutralisirt ihn theilweise durch Abdampfen. Zu dieser Lösung setzt man nun etwas Ferrichlorid, wenn nicht etwa die zu analysirende Substanz schon grössere Mengen Eisen enthielt, basificirt in der Kälte durch Ammonium- oder Natrium-Carbonat[1]), setzt Alkaliacetat hinzu und erhitzt zum Kochen: Eisen und Aluminium werden als basische Acetate gefällt und abfiltrirt.

In diesem Niederschlage findet man das Aluminium, indem man ihn in Salzsäure löst, die Lösung in einen Ueberschuss von Alkalihydrat giesst, den entstehenden Ferrihydrat-Niederschlag abfiltrirt, das so gewonnene Filtrat mit Salzsäure ansäuert und mit Ammoniak wieder schwach alkalisch macht: ein entstehender weisser Niederschlag ist Aluminiumhydroxyd. Man kann auch den Acetat-Niederschlag direct mit Kalilauge kochen: Eisen bleibt ungelöst; Aluminium findet sich in der Lösung in eben beschriebener Weise.

In das essigsaure Filtrat vom Eisen- und Aluminium-Niederschlag leitet man Schwefelwasserstoff, um das Zink als Sulfid zu fällen.

Nach dessen Abscheidung fällt man das Mangan durch Ammoniumsulfid, filtrirt und sucht im Filtrate die Metalle der Baryumgruppe in bekannter Weise auf.

Vierte Methode.

1353. Combinirte Methode. Die zweite und dritte Methode lassen sich, die Abwesenheit von Chrom vorausgesetzt, in der Weise combiniren, dass man die ursprüngliche Lösung, wie bei der zweiten Methode, nach einander mit Salzsäure, Schwefelsäure, schwefliger

[1]) Dieser Zusatz bezweckt, die vollständige Fällung des Aluminiums zu begünstigen (§ 553, Nr. 10 u. § 559).

Säure und Schwefelwasserstoff behandelt und dann, wie bei der dritten Methode, zusammen durch Ammoniumsulfid, Ammoniak und Ammoniumcarbonat fällt.

Zu berücksichtigen ist, dass man in dem Filtrate von einem eventuellen Mangansulfid-Niederschlage nur noch Calcium haben kann, da Baryum und Strontium bereits durch Schwefelsäure abgeschieden worden sind.

Fünfte Methode.

1353 a. Durch Baryumcarbonat. H. Rose beschreibt eine Methode abweichender Art, welche hauptsächlich auf der Einwirkung von Baryumcarbonat auf salzsaure Lösungen begründet ist. Wir geben die Methode in grossen Zügen, mit unerheblichen Abänderungen, wieder.

Die saure Lösung wird zunächst zur Abscheidung der Silbergruppe mit Salzsäure, dann zur Abscheidung von Baryum und Strontium und, mehr oder weniger vollständig, auch von Blei (siehe zweite Methode, § 1349) mit Schwefelsäure behandelt.

Man entfernt dann die Schwefelsäure durch Fällung mittels Baryumchlorid. Nachdem der Salzsäure-Ueberschuss durch Abdampfen zum grössten Theile entfernt ist, setzt man einen Ueberschuss von Baryumcarbonat hinzu, lässt längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und filtrirt.

Der Niederschlag enthält das Arsen, Zinn, Antimon, Cadmium, Kupfer, Wismuth, Eisen, Aluminium und Chrom, vermischt mit dem Ueberschusse des Fällungsmittels [1]).

In dem Filtrate sind, ausser dem entstandenen Baryumchloride, enthalten: Blei, soweit es nicht durch Schwefelsäure gefällt war, Quecksilber, Zink, Mangan, Nickel, Cobalt, Calcium und die Metalle der Kaliumgruppe.

Da die Methode nicht besonders scharf ist, sehen wir von einer Beschreibung der Mittel, welche zur Scheidung der in jeder der beiden gebildeten Gruppen enthaltenen Metalle dienen können, ab.

Aufsuchung von Gold und Platin [2]).

1354. Die Verfahren zur Aufsuchung von Gold und Platin (§§ 1232 ff.) lassen, wenn man nicht ausschliesslich mit Metallen der Arsengruppe zu thun hat, zu wünschen übrig, sobald, wie es bei einer allgemeinen Analyse der Fall ist, beide Metalle mit den Metallen der

[1]) Durch Baryumcarbonat wird Mercurichlorid nicht gefällt, wohl aber die Sauerstoffsalze des Quecksilbers.

[2]) Es wird verlorene Mühe sein, minimale Mengen von Gold und Platin (ebenso auch von Silber) in Erzen und Hüttenproducten von complicirterer Zusammensetzung aufzusuchen. Man wird in solchen Fällen mit weitaus grösserer Sicherheit zu einer dokimastischen Bestimmung auf trocknem Wege seine Zuflucht nehmen.

Cadmium- und Arsengruppe gefällt worden sind. Man kann sich nämlich auf die Löslichkeit der Sulfide von Gold und Platin in Alkalisulfiden, wenn erstere gleichzeitig mit Sulfiden der Cadmiumgruppe durch Schwefelwasserstoff gefällt sind, nicht mit Sicherheit verlassen[1]) und es ist daher auch nicht sicher, sie bei den anderen Metallen der Arsengruppe, nach Wiederfällung derselben durch eine Säure, wieder zu finden; theilweise wenigstens kann man die beiden Metalle bei den Metallen der Cadmiumgruppe vermuthen.

Antony und Niccoli[2]) schlagen folgende Methode vor: Der Schwefelwasserstoff-Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Salzsäure (1,11 sp. Gew.) erhitzt; diese löst die Sulfide von Antimon, Zinn, Cadmium, Wismuth und Blei. Der Rückstand wird vollständig ausgewaschen und mit Salpetersäure behandelt: die Sulfide des Kupfers und Arsens gehen jetzt in Lösung, während die Sulfide des Goldes und Platins, gemischt eventuell nur mit Mercurisulfid, zurückbleiben. Das Mercurisulfid kann durch einfaches Glühen entfernt werden, wonach Gold und Platin metallisch zurückbleiben.

Nach Auflösen in Königswasser prüft man durch Ammoniumchlorid bez. ein Ferrosalz (siehe § 1233) auf Platin bez. auf Gold.

Zur Aufsuchung von Gold allein in Erzen, welche Quarz und Schwefelkies enthalten, kann noch folgende Methode dienen[3]): Man schüttelt die Probe, welche, wenn sie Schwefelkies enthielt, vorher „todt"-geröstet, d. h. so geröstet war, dass sie alle Metalle als Oxyd enthält, mit Jodtinctur oder mit Bromwasser, tränkt mit der abgeklärten Flüssigkeit Filtrirpapier und verascht dasselbe: ist Gold vorhanden, so hat das Papier eine purpurrothe, von fein vertheiltem Golde herrührende Farbe, welche auf Zusatz von Bromwasser wieder verschwindet.

Aufsuchung sämmtlicher Metalle in einer sauren oder neutralen Lösung, welche Phosphate enthalten kann.

1355. Die Phosphate der Metalle der alkalischen Erden (Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium) sind in Säuren, selbst in Essigsäure, leicht löslich; setzt man aber zu diesen Lösungen eine Substanz, welche die Säure zu neutralisiren vermag, namentlich Ammoniak oder Ammoniumsulfid, so werden die oben genannten Metalle als dreibasische Phosphate, wie z. B. $Ca_3(PO_4)_2$, oder als Ammonium-Doppel-Phosphate, z. B. NH_4MgPO_4, $6\,H_2O$, gefällt.

Wendet man daher die im Vorhergehenden für phosphatfreie Lösungen beschriebenen Methoden auf phosphathaltige Lösungen an, so können

[1]) Riban: *Bull. Soc. ch.* **28** (1877), 241; Antony und Lucchesi: *Gazz. ch. ital.* **19** (1889), II, 545.

[2]) *Gazz. ch. ital.* **22** (1892), II, 408.

[3]) W. Skey: *Ch. N.* **22** (1870), 245; *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 251.

durch Ammoniumsulfid mit den Metallen der Eisengruppe Phosphate der Baryumgruppe und des Magnesiums mehr oder weniger vollständig, je nach der Menge der vorhandenen Phosphorsäure, ausgefällt werden [1]).

Um die Aufgabe zu lösen, muss man daher entweder die Phosphorsäure vor der Fällung der Metalle der Eisengruppe mittels Ammoniumsulfid durch ein geeignetes Mittel abscheiden, oder in dem durch Ammoniumsulfid hervorgerufenen Niederschlage auf die Möglichkeit, dass er Phosphate der alkalischen Erden enthält, Rücksicht nehmen. Das zweite Mittel ist complicirter; wir geben dem ersten den Vorzug.

Erste Methode.

1356. Durch Zinn. Die Lösung wird durch auf einander folgenden Zusatz von Salzsäure und Schwefelwasserstoff von den Gruppen des Silbers, Arsens und Cadmiums befreit.

Bevor man weiter geht, untersucht man, ob die Gegenwart von Phosphaten bei den späteren Versuchen schädlich sein kann, und überzeugt sich, wenn die Antwort bejahend ausfällt, ob überhaupt Phosphate vorhanden sind.

Zur Erreichung dieser Zwecke dienen folgende Versuche.

Ein kleiner Theil des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird bis zum vollständigen Austreiben des Schwefelwasserstoffes gekocht und dann durch Ammoniak im Ueberschusse alkalisch gemacht; entsteht kein bleibender Niederschlag, so enthält die Lösung sicher nicht gleichzeitig Phosphate und Metalle der alkalischen Erden; man kann in diesem Falle das ganze Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumsulfid behandeln und die Analyse nach der in § 1344a beschriebenen Methode fortsetzen.

Ruft Ammoniak einen Niederschlag hervor, so sammelt man ihn auf einem kleinen Filter, wäscht ihn drei oder vier Mal mit reinem Wasser aus und löst ihn auf dem Filter mittels einiger Tropfen Salpetersäure mittlerer Concentration.

Die salpetersaure Lösung fängt man in einem Reagircylinder auf und setzt ihr einen grossen Ueberschuss von Molybdänflüssigkeit zu: ein gelber körniger Niederschlag, welcher sich in der Kälte langsam, schneller bei gelindem Erwärmen bildet, zeigt die Gegenwart von Phosphat an.

Giebt auch dieser Versuch ein negatives Resultat, so kann man

[1]) Die Gegenwart von Fluoriden und von Oxalaten würde, gleich derjenigen von Phosphaten, eine Fällung der Metalle der Baryumgruppe bewirken. Wir nehmen hier auf beide Fälle keine Rücksicht, auf die Oxalate nicht, weil wir alle organischen Verbindungen unberücksichtigt lassen, und auf die Fluoride nicht, weil ihr Vorhandensein eine Seltenheit ist. Uebrigens kann man die Oxalate leicht durch Glühen der festen Substanz und die Fluoride durch Behandlung derselben mit concentrirter Schwefelsäure zerstören.

die Analyse nach den gewöhnlichen Methoden (§§ 1343 ff.) fortsetzen; anderenfalls muss man die Phosphorsäure abscheiden.

Zu diesem Zwecke benutzt man die Eigenschaft des Zinns, in Metastannihydrat und Metastanniphosphat, welche beide in Salpetersäure unlöslich sind, verwandelt zu werden, wenn man das Metall mit dieser Säure in Gegenwart von Phosphaten, aber bei Abwesenheit von Chloriden, behandelt (§ 1131, Nr. 3).

Das Filtrat, von welchem man einen kleinen Theil zu dem vorigen Versuche benutzt hatte, wird mit einer geringen Menge Schwefelsäure [1]) versetzt; ein etwa entstehender Niederschlag, welcher Baryum und Strontium enthalten könnte, wird behufs näherer Prüfung auf diese Metalle abfiltrirt.

Die klare Flüssigkeit wird mit Salpetersäure fast zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mit der gleichen Säure aufgenommen; die Lösung wird auf einem Wasserbade erwärmt und in einem bedeckten Gefässe mit reinem Blattzinn (Stanniol) behandelt, welches man nach und nach zusetzt, bis das Gewicht des Metalles mindestens das Sieben- bis Achtfache von demjenigen der zu entfernenden Phosphorsäure beträgt; ein gar zu grosser Ueberschuss an Zinn ist aber zu vermeiden.

Ist das Zinn vollständig oxydirt, so erwärmt man die Flüssigkeit einige Secunden zum Kochen, bis sie Neigung zeigt, sich abzuklären; dann lässt man absitzen und filtrirt. Bei richtiger Arbeit enthält das Filtrat weder Zinn noch Phosphor.

Das Stanniol enthält häufig kleine Mengen von Antimon, Blei oder Kupfer, Verunreinigungen, von denen das Antimon bei den Stanniverbindungen bleibt (§ 1158, Nr. 3); aber die beiden anderen Metalle gehen in das Filtrat über, gleichzeitig mit den Metallen der Gruppen des Eisens, Baryums und Kaliums. Bevor man die Analyse fortsetzt, muss man dieselben durch Schwefelwasserstoff entfernen, durch welchen gleichzeitig minimale Spuren von Zinn, welche etwa in Lösung gegangen sind, abgeschieden werden [2]).

Schliesslich wird die klare Lösung mit Ammoniak, Ammoniumsulfid etc. etc. nach den bekannten Methoden (§ 1344a) behandelt. Es ist daran zu erinnern, dass Baryum und Strontium schon vorher abgeschieden sind.

Die Zinnmethode ist dem Anscheine nach sehr einfach und wird deshalb von Anfängern gewöhnlich bevorzugt; thatsächlich ist sie aber langwierig und erfordert viel Sorgfalt und Aufmerksamkeit.

---

[1]) Ungefähr so viel Säure, als nöthig ist, um die Metalle in Sulfate zu verwandeln.

[2]) Die Behandlung einer salpetersauren Lösung mit Schwefelwasserstoff bietet Schwierigkeiten; man thut deshalb gut, das Filtrat vor der Fällung von Blei und Kupfer mit Salzsäure abzudampfen. Vorhandensein von Zinn in dieser Lösung ist auf eine kleine Menge beim Abdampfen zurückgebliebener Salzsäure zurückzuführen.

Zweite Methode.

1357. Durch schweflige Säure etc. Man behandelt die Lösung mit Salzsäure, dann mit Schwefelsäure und schwefliger Säure und mit Schwefelwasserstoff, wie bei der zweiten Methode zur Aufsuchung der Metalle bei Abwesenheit von Phosphaten (§ 1349).

Das vom Niederschlage der Sulfide getrennte Filtrat wird wie bei der ersten Methode zur Aufsuchung und eventuellen Abscheidung der Phosphorsäure behandelt oder bei Abwesenheit von Chrom nach den Verfahren, welche wir sogleich als dritte Methode kennen lernen werden, verarbeitet.

Ist die zu untersuchende Substanz frei von Calcium und Magnesium, so veranlasst die Anwesenheit von Phosphaten keine Schwierigkeiten, weil Baryum und Strontium schon zu Beginn der Analyse abgeschieden worden sind, und man kann daher die langwierige Entfernung der Phosphorsäure vermeiden. Es ist das immerhin ein weiterer Vortheil der Methode durch schweflige Säure, wenn auch ein geringer; denn, abgesehen von Uebungsaufgaben im Laboratorium, wird man nur ganz ausnahmsweise Baryum und Strontium in einer phosphathaltigen Substanz finden, ohne dass gleichzeitig Calcium und Magnesium zugegen sind.

Dritte Methode.

1358. Durch Ferrichlorid. Man kann eine der in den §§ 1352 und 1353 beschriebenen Methoden zur Aufsuchung aller Metalle in Abwesenheit von Phosphaten anwenden, wenn man sämmtliche vorhandene Phosphorsäure durch einen Zusatz von Ferrichlorid in genügender Menge abscheidet.

Die Abscheidung der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Arsens geschieht in bekannter Weise durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff; ebenso auch die Scheidung der Gruppen des Eisens und Baryums durch Ammoniumsulfid und Ammoniumcarbonat von der Gruppe des Kaliums, mit dem einzigen Unterschiede, dass von letzterer Gruppe das Magnesium ganz oder theilweise schon als Phosphat gefällt sein kann. Wir stellen dieses Filtrat einstweilen bei Seite und befassen uns nur mit dem Niederschlage, welcher ausser den Metallen der Gruppen des Eisens und des Baryums auch Magnesium und Phosphorsäure enthalten kann.

Der Niederschlag wird zur Abscheidung der Sulfide des Nickels und des Cobalts, welche wiederum für sich zu identificiren sind, mit verdünnter Salzsäure behandelt.

Die filtrirte Lösung wird mit etwas Salpetersäure erwärmt und durch Abdampfen concentrirt, um das Ferrosalz in Ferrisalz überzuführen.

Nach dem Erkalten stumpft man die Säure durch Natriumcarbonat ab und setzt einen Ueberschuss von Natriumacetat in concentrirter Lösung hinzu.

Enthält die zu analysirende Substanz Aluminium oder Eisen, so ruft das Acetat einen Niederschlag von Phosphaten dieser Metalle hervor; ist die Menge grösser als nöthig ist, um Ferriphosphat, $Fe_2(PO_4)_2$, zu bilden, so wird aller Phosphor in dieser Form gefällt, und die Lösung nimmt in Folge der Bildung von Ferriacetat, welche durch den Eisenüberschuss erst möglich wird, eine rothbraune Farbe an.

Ist die Substanz frei von Eisen oder enthält sie davon eine nicht genügende Menge, d. h. zeigt sich auf den Zusatz von Natriumacetat nicht die eigenthümliche Färbung des Eisenacetates, so setzt man zu der Flüssigkeit tropfenweise eine neutrale oder vielmehr basische Lösung von Ferrichlorid, bis nach gutem Durchrühren die rothe Acetatfärbung be stehen bleibt.

Jetzt erwärmt man die von Ferriacetat gefärbte Lösung auf dem Wasserbade, bis sich basisches Acetat ausgeschieden hat und die Flüssigkeit entfärbt worden ist.

Dieser Niederschlag enthält allen Phosphor, alles Eisen und alles Aluminium. Man sammelt ihn auf einem Filter und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Um in ihm das Aluminium nachzuweisen, kocht man ihn mit Natronhydrat und filtrirt: in diesem Filtrate sucht man das Aluminium durch Salzsäure und Ammoniak wie bei Abwesenheit von Phosphat.

Im essigsauren Filtrate vom Phosphatniederschlage sucht man Mangan, Zink und die Metalle der alkalischen Erden auf, wenigstens Calcium und Magnesium, wenn bei Beginn der Analyse Baryum und Strontium durch Schwefelsäure bereits abgeschieden waren. Diese Untersuchungen lassen sich nach den bekannten Methoden ausführen.

In dem früher bei Seite gestellten Filtrate, welches die Metalle der Alkalien und auch Magnesium enthalten kann, sucht man diese Metalle unter Berücksichtigung etwa vorhandener Phosphorsäure auf; die Gegenwart der letzteren erkennt man leicht durch eine Vorprobe mittels Molybdänflüssigkeit oder durch Zusatz von Ammoniak und Magnesiummixtur. Blieb in letzterem Falle die Lösung auf Zusatz von Ammoniak klar und entstand erst auf Zusatz von Magnesiummixtur eine Trübung, so ist bei der Prüfung selbstverständlich auf Magnesium keine Rücksicht zu nehmen.

— Diese Methode ist zwar, wie bereits oben gesagt wurde, in der angegebenen Form nur in Abwesenheit von Chrom anwendbar; in diesem Falle ist sie aber der Methode durch Zinn unbedingt vorzuziehen; sie ist einfacher und sicherer als diese.

Die Metalloide.

Capitel XIII.

Sauerstoff und einwerthige Metalle.

Sauerstoff.

Eigenschaften des Sauerstoffes.

1359. 1. Der Sauerstoff — das auf unserem Planeten verbreitetste Element — ist ein Gas, ohne Farbe, Geruch und Geschmack. Als vollkommenes Gas kann der Sauerstoff selbst durch den stärksten Druck bei gewöhnlicher Temperatur nicht verflüssigt werden, während er bei — 119° (seiner kritischen Temperatur) schon durch einen Druck von ca. 50 Atmosphären (seinen kritischen Druck) zu einer hellblauen Flüssigkeit verdichtet werden kann. In Wasser ist Sauerstoff nur sehr wenig löslich (etwa 0,03 Vol. in 1 Vol. Wasser von 15° C.), dagegen ist das Gas in absolutem Alkohol etwa zehnmal löslicher als in Wasser.

Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm Luftdruck fast 1,43 gr.

2. Der Sauerstoff nimmt an der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft nur mit 20,9 Volumprocenten theil, d. h. in der atmosphärischen Luft ist der Sauerstoff sehr verdünnt. Weniger verdünnt, belebt er jede Verbrennung (Oxydation) ausserordentlich, so z. B. diejenige eines glimmenden Holz- oder Kohlenstückchens, Baumwollendochtes oder Zunderschwammes.

2a. Sauerstoff verbindet sich mit allen Elementen, ausgenommen Fluor und die Edelgase Helium, Argon etc.

3. Weisser Phosphor absorbirt, bei Anwesenheit von Wasser, Sauerstoff schon in der Kälte, wenn dieser geringe Spannung hat, d. h. wenn er durch andere Gase verdünnt ist, wie in der atmosphärischen Luft, oder wenn der Luftdruck merklich unter 760 mm vermindert wird. Die Reaction erfolgt unter phosphorescirendem Leuchten. Manche Dämpfe organischer Stoffe wirken dieser Erscheinung entgegen (vergl. § 1360).

4*. Der Sauerstoff wird von Cuprolösungen, von Chromochlorid bez. Chromoacetat in salzsaurer Lösung, von Lösungen von Ferro-Alkali-Tartraten und von Ferro- bez. Mangano-Hydrat absorbirt. Letztere, an und für sich weiss, bräunen sich allmählich durch Sauerstoffaufnahme, indem Ferri- resp. Manganihydrat entsteht.

Mit Ammoniak benetztes Kupfer vermag gleichfalls Sauerstoff zu absorbiren; die Flüssigkeit wird zuerst tiefblau und nachher durch das überschüssige Kupfer wieder entfärbt.

5. Gelöstes Natriumhydrosulfit, $NaHSO_2$, absorbirt Sauerstoff sehr energisch und geht in Mononatriumsulfit über:

$$2\,NaHSO_2 + O_2 = 2\,NaHSO_3.$$

Das Sulfit oxydirt sich dann langsam zu Sulfat:

$$2\,NaHSO_3 + O_2 = 2\,NaHSO_4.$$

6. Die Alkalipyrogallate absorbiren Sauerstoff; hierbei kann sich etwas Kohlenoxyd bilden.

7. Zum Rothglühen erhitztes Kupfer absorbirt Sauerstoff:

$$2\,Cu + O_2 = 2\,CuO \quad \text{oder} \quad 4\,Cu + O_2 = 2\,Cu_2O.$$

8. Von Alkalien und Natronkalk wird Sauerstoff nicht absorbirt.

9. In Gemischen mit Wasserstoff verpufft Sauerstoff beim Durchschlagen des elektrischen Funkens, sowie in Gegenwart eines dünnen, zum Glühen erhitzten Platin- oder Palladium-Drahtes, oder bei Annäherung einer Flamme. Die Contraction, welche die beiden Gase bei ihrer Vereinigung erfahren, wird durch die Formel ausgedrückt:

$$\underset{1\text{ Vol.}}{O_2} + \underset{2\text{ Vol.}}{2\,H_2} = \underset{2\text{ Vol.}}{2\,H_2O}$$

10*. Sauerstoff bläut Jodkaliumstärkepapier nicht, wie es Ozon thut; lässt man aber Stickoxyd zutreten, so bilden sich rothe Dämpfe von Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure), welche wie Ozon reagiren.

Bestimmung des freien Sauerstoffes[1]).

Durch Gasometrie[2]).

1360. I. **Durch Absorption.** Nachdem man ein geeignetes Vo-

[1]) Ueber die Bestimmung des in Gewässern gelösten Sauerstoffes vergl. hauptsächlich folgende Arbeiten: Verfahren von Schützenberger und Girardin: *C. r.* **75** (1872), 879; *Encyclop. ch. de Fremy* **4** (1888), 236; König und Krauch über die Verfahren von Bunsen, von Mohr und von Schützenberger und Risler: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 259; Williams und Ramsay: *J. ch. Soc.* **49** (1886), 751; Blarez: *Ch. Centrbl.* [3] **19** (1888), 1132; L. W. Winckler: *B.* **21** (1888), 2843; verschiedene Artikel in *Ch.-Z.* **13** (1889), 1188, 1337 u. 1340. Vergl. auch das kürzlich bekannt gewordene Verfahren von Prof. Dr. Friedr. C. G. Müller mit dessen „Tenax-Apparat", beschrieben in: *Vorschriften für die Entnahme und Untersuchung von Abwässern und Fischwässern* (Berlin 1900, Verlag des Deutschen Fischerei-Vereins), S. 26.

[2]) Wir werden uns darauf beschränken, ganz allgemein und kurz das Princip

lumen des zu analysirenden Gasgemisches abgemessen hat (§ 75 ff.), bewirkt man durch ein passendes Absorptionsmittel die Absorption des zu bestimmenden Bestandtheils und misst das rückständige Gasvolumen. Das Volumen des gesuchten Bestandtheils findet man durch die Differenz.

Auf diesem Principe beruhen fast alle gasometrischen Bestimmungen durch Absorption.

Es mag hier nicht unerwähnt bleiben, dass für manche Gase nach ihrer Absorption ein directes Bestimmungsverfahren mit Vortheil Anwendung finden kann.

Der zu bestimmende Bestandtheil ist in unserem Falle der Sauerstoff.

Die für die Absorption des Sauerstoffs am meisten zu empfehlenden Reagentien sind: Phosphor[1]), Kaliumpyrogallat[2]), sowie Kupfer bei gleichzeitigem Vorhandensein von Ammoniak. De Koninck[3]) hat ausserdem für denselben Zweck die Lösung eines Ferro-Alkali-Tartrates vorgeschlagen.

Auch zum Rothglühen erhitztes Kupfer hat gute Resultate gegeben; seine Anwendung ist aber weniger einfach.

Von den vier Reagentien ist der Phosphor das einzige, welches bei Gegenwart von Kohlensäure angewandt werden kann. Kupfer, benetzt mit Ammoniak, giebt eine Cuprolösung, welche Kohlenoxyd und manche Kohlenwasserstoffe, namentlich Acetylen, absorbiren kann.

Die Sauerstoffabsorption durch Phosphor hört bei einer zu grossen Temperaturerniedrigung auf; schon bei $+7^0$ C. ist sie fast null.

Ein zu grosser Partialdruck setzt der Absorption ebenfalls Widerstand entgegen; endlich wird sie durch die Gegenwart einer grossen Anzahl von Körpern im Gas- oder Dampfzustand (Phosphorwasserstoff, Kohlenwasserstoffe, Alkohol, Terpentin u. a. m.) gehindert.

Unter den verschiedenen, für gasometrische Bestimmungen durch Absorption geeigneten Apparaten erscheint als der praktischste die Winkler-Hempel'sche Gasburette (Fig. 191) in Verbindung mit der Hempel'schen Pipette (Fig. 192).

Um eine Bestimmung auszuführen, lässt man in die graduirte Bu-

---

der gasometrischen Verfahren anzugeben, da die Gasanalyse, wie wir bereits bemerkt haben, nicht in den Rahmen dieses Werkes fällt. Für alle Einzelheiten der gasometrischen Methode, welche die Analyse der Gase betreffen, verweisen wir auf Specialwerke über diesen Gegenstand, besonders:

Bunsen: *Gasometrische Methoden*, 2. Aufl. (Braunschweig 1877);

Cl. Winkler: *Anleitung zur chem. Untersuchung der Industriegase*, 2 Theile (Freiberg 1876/79); ders.: *Lehrbuch d. techn. Gasanalyse*, 2. Aufl. (Freiberg 1892);

W. Hempel: *Gasanalytische Methoden*, 2. Aufl. (Braunschweig 1890), und 3. Aufl. (1900).

[1]) O. Lindemann: *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 158.

[2]) Liebig: *Ann.* **77** (1851), 107.

[3]) *R. univ. d. M.* [3] **14** (1891), 202; Cl. Winkler: *Lehrbuch d. techn. Gasanalyse*, 2. Aufl., S. 76.

rette *A* eine geeignete Gasmenge eintreten und bestimmt das Volumen bei atmosphärischem Drucke (§ 79).

Dann setzt man das obere Ende der Burette mit der Pipette (Fig. 192) durch ein an letztere angefügtes, doppelt gebogenes Capillarrohr in Verbindung. Man muss dafür sorgen, dass das Capillarrohr, ebenso wie das manometerförmige S-Rohr, welches einen Theil der Pipette bildet, möglichst mit Flüssigkeit gefüllt, und dass die untere Kugel vollständig mit dem Absorptionsreagens (Pyrogallat oder Ferrolösung) gefüllt ist.

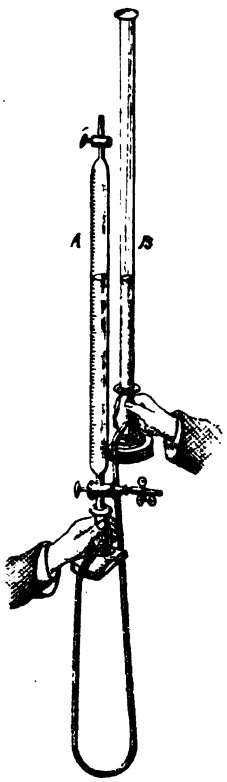


Fig. 191.

Man öffnet nun den Hahn der Burette und lässt, indem man *B* hebt, das Gas in die Pipette übertreten; hiermit hört man auf, sobald die Flüssigkeit der Burette das S-Rohr gefüllt hat.

Man begünstigt die Gasabsorption durch schüttelndes Bewegen des Reagens. Ist die Absorption, nach einigen Minuten, beendet, so bringt man durch die umgekehrte Hantirung das übrig gebliebene Gas in die Burette zurück, löst nach Schluss des Hahnes die Pipette aus und bestimmt die Menge des Gasrückstandes unter denselben Bedingungen, welche bei der ersten Messung vorhanden waren.

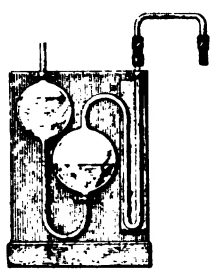


Fig. 192.

1361. II. **Durch Verbrennung oder Explosion.** Zu der abgemessenen Menge des Gases lässt man reinen Wasserstoff in einer mehr als das Doppelte des zu bestimmenden Sauerstoffes betragenden Menge treten und bestimmt das Volumen des Gemisches. Die chemische Verbindung mit Wasserstoff bewirkt man nun, indem man das Gemenge entweder durch ein capillares (zum mindesten aber sehr enges), Platin- oder Palladium-Asbest[1]) enthaltendes und erhitztes Rohr, oder durch ein Rohr mit einem sehr feinen Palladiumdraht, welcher durch einen elektrischen Strom zum Rothglühen gebracht wird, leitet. Man kann die Reaction auch hervorrufen, indem man mittels zweier in die Wände des Apparates eingeschmolzener Platindrähte (Eudiometer von Bunsen, Explosionspipette von Hempel etc.) durch das Gasgemisch einen elektrischen Funken schlagen lässt.

[1]) Asbest, welcher von einer Schicht sehr fein vertheilten Platins oder Palladiums bedeckt ist.

Nach dem Erkalten bestimmt man das Volumen des gasförmig gebliebenen Theiles; die Contraction, d. h. die Differenz zwischen dem Volumen des Gemisches und dem Endvolumen stellt die Summe des vorhanden gewesenen Volumens Sauerstoff und des doppelt so grossen, im Momente der Reaction (Explosion) zur Bildung von Wasserdampf bez. flüssigem Wasser verbrauchten Volumens Wasserstoff dar, wie aus der in § 1359, Nr. 9 gegebenen Volumen-Formel erhellt. Demnach ist das gesuchte Volumen Sauerstoff gleich $^1/_3$ der Contraction.

Wendet man das Explosionsverfahren an, d. h. bedient man sich des Funkens, so muss man, wenn das Gemisch Stickstoff enthält, dafür sorgen, dass das Verhältniss zwischen dem Volumen des zur Explosion gebrachten Knallgases und dem des rückständigen Gases nicht grösser ist als 1 : 6 [1], da sonst Stickstoffverbindungen sich bilden und demgemäss falsche Resultate erhalten werden können.

Neuerdings hat man vorgeschlagen [2], auf ein altes Verfahren zurückzugreifen, welches von Priestley herrührt und auf der Reaction zwischen Sauerstoff und Stickoxyd beruht; De Koninck hat jedoch gezeigt [3], dass das Verfahren ganz ungenau ist, denn es hat Resultate gegeben, welche zwischen 77,5 und 122,5 % schwankten.

Scheidungsverfahren.

Sauerstoff und Ammoniak.

1362. In einem Gasgemische bestimmt man das Ammoniak in einem Theile nach einem der früher (§§ 392 ff.) beschriebenen Verfahren, und den Sauerstoff, je nachdem andere Gase vorhanden sind oder nicht, entweder aus der Differenz oder in einem besonderen Theile gasometrisch, nachdem das Ammoniak durch Schwefelsäure entfernt ist (§ 394).

Eigenschaften der Oxyde [4].

1363. 1. Die Oxyde, welche sich zum grössten Theile vom Wasser — in demselben Sinne wie z. B. die neutralen Sulfate von der Schwefelsäure — ableiten lassen, besitzen, wie das Wasser, keine ausgeprägten allgemeinen Eigenschaften, an welchen sie direct erkannt werden können.

Sie haben keine ihnen allgemein eigenthümliche chemische oder physikalische Eigenschaft.

---

[1] Bunsen: op. cit.

[2] Wanklyn und Cooper: *Ch. N.* **62** (1890), 155 u. 179.

[3] De Koninck: *Z. angew. Ch.* **1891**, 78. Vergl. auch Scheurer-Kestner: *C. r.* **68** (1869), 608, und Weber: *Pogg. Ann.* **127** (1866), 543.

[4] Als Oxyde bezeichnen wir hier ganz allgemein alle Sauerstoffverbindungen, mit Ausnahme der Hydrate (basischer und saurer), welche später behandelt sind (§ 1375).

2. Die Oxyde der Metalloide (die neutralen, wie CO, N_2O etc., und die Säureanhydride) können nur an besonderen Eigenschaften erkannt werden.

3. Die Metalloxyde sind feste Körper; sie sind weiss, gefärbt oder schwarz; ihre Färbung verändert sich häufig unter dem Einflusse der Hitze, entweder dauernd oder vorübergehend (Zink-, Ferri-, Mercuri-Oxyd).

4. Die Hitze wirkt in sehr verschiedener Weise auf die Metalloxyde ein: die einen sind ohne Zersetzung flüchtig (As_4O_6, Sb_4O_6); andere werden vollständig zerlegt und hinterlassen als Rückstand das Metall, in Folge dessen Sauerstoff entwickelnd (Ag_2O, HgO); wieder andere verlieren ebenfalls Sauerstoff, geben aber nur ein niedriger oxydirtes Oxyd (PbO_2, MnO_2, Sb_2O_5); umgekehrt nehmen einige in Berührung mit der Luft Sauerstoff auf (Sn_2O_2, Cu_2O); die Mehrzahl bleibt jedoch unverändert (Fe_2O_3, ZnO, CaO etc.).

5. Chlorwasserstoffsäure löst fast alle[1]) Metalloxyde unter Bildung der entsprechenden Chloride leicht auf; Superoxyde löst sie im Allgemeinen unter Bildung von Chloriden und unter Chlorentwickelung (vergl. § 612, Nr. 2, u. § 948a, Nr. 4); bei ihrer Einwirkung auf die Superoxyde der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden kann auch Wasserstoffsuperoxyd entstehen:

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$

6. Mit Jodwasserstoffsäure oder — was praktisch ziemlich gleichbedeutend ist — mit einem löslichen Jodide und Schwefelsäure behandelt, entwickeln die Superoxyde Jod:

$$2MnO_2 + 4KJ + 6H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_2 + 4KHSO_4 + 2J_2 + 4H_2O,$$

und, dem analog, mit Bromwasserstoffsäure Brom.

7. In einem Wasserstoffstrome erhitzt, werden die Oxyde der sog. schweren Metalle der Mehrzahl nach unter Bildung von Wasser zu Metall reducirt:

$$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O.$$

Bestimmung des Sauerstoffes in den Oxyden.

1364. Bemerkung. Im Allgemeinen bestimmt man den gebundenen Sauerstoff nicht direct, ebensowenig wie man bei qualitativen Versuchen seine Anwesenheit direct feststellt. Sein Gehalt ergiebt sich aus den Werthen, welche man durch die Bestimmung der übrigen Elemente erhalten hat, und aus der Ermittelung ihres Verbindungszustandes[2]). Ausnahmen bilden nur die Fälle, bei welchen Wasserstoff an der Verbindung betheiligt ist (vergl. §§ 1377 ff.).

[1]) Einige stark geglühte Oxyde, z. B. Al_2O_3 und Fe_2O_3, sind fast unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, dagegen werden sie beim Schmelzen mit $KHSO_4$ (Wirkung des bei ca. 600° nascirenden Schwefelsäureanhydrids, SO_3), Fe_2O_3 auch schon beim Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure wieder löslich.

[2]) Vergl. § 293 über die Art der Analysenberechnung.

In einigen besonderen Fällen, welche wir in früheren Abschnitten behandelt haben (Manganiverbindungen, Bleisuperoxyde etc.) wird ein Theil des Sauerstoffes (der disponible Sauerstoff) direct bestimmt; aber diese Bestimmung hat vorzugsweise den Zweck, den Sättigungsgrad der Elemente, mit welchen der Sauerstoff verbunden ist, zu bestimmen. Ungefähr dieselben Verhältnisse liegen z. B. bei der Bestimmung der Chlorate und in einigen anderen Fällen vor.

Es kommt ausserordentlich selten vor, dass man den Gesammt-Sauerstoff für sich und direct bestimmt (z. B. in käuflichen Metallen, wie namentlich Kupfer), und solche Bestimmungen sind auch nur an einigen Metall-Oxyden und Hydroxyden ausführbar.

Man kennt nur die zwei folgenden Verfahren, welche aber auch nur in einzelnen Fällen zum Ziele führen.

1365. I. **Durch Wasserstoff.** Die fein gepulverte Substanz wird in eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase oder in ein Schiffchen, welches seinerseits in ein Rohr eingeschoben wird (Fig. 193), gebracht.

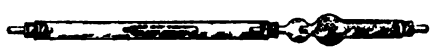


Fig. 193.

Man verbindet den vorderen[1]) Theil des Rohres mit einem tarirten Chlorcalciumrohre oder einem anderen mit einer hygroskopischen Substanz gefüllten, tarirten Apparate und das hintere Ende mit einem Apparate, welcher reines und trocknes Wasserstoffgas liefert. Nachdem man den Apparat zusammengestellt und sich vom guten Schlusse der einzelnen Theile überzeugt hat, leitet man kalt einen Strom von Wasserstoff hindurch, bis die Luft vollständig verdrängt ist, und erhitzt dann die Substanz. Der Sauerstoff wird in Wasser übergeführt und dieses wird in dem tarirten Rohre absorbirt (vergl. Bestimmung des Wassers, § 1383ff.).

Nach beendeter Reduction lässt man vollständig erkalten, ohne die Wasserstoffzuleitung zu unterbrechen, und verdrängt erst dann den Wasserstoff durch einen Strom trockner Luft[2]).

Die Gewichtszunahme des Absorptionsapparates entspricht dem Gewichte des aus dem vorhanden gewesenen Sauerstoff gebildeten Wassers, und aus diesem wird daher die Menge des Sauerstoffes berechnet.

---

[1]) Wenn ein Apparat wie dieser mit einem horizontalen Rohre oder irgend einer anderen analogen Vorrichtung versehen ist, so bezeichnet man mit „vorderer Theil" denjenigen, durch welchen die Gase oder Dämpfe austreten, und mit „hinterer Theil" das entgegengesetzte Ende, mag es geschlossen sein oder zur Zuführung eines Gases dienen.

[2]) Es ist sehr wichtig, den Wasserstoff vollständig aus dem Absorptionsapparate zu entfernen, bevor man letzteren auf die Waage zurückbringt; denn 1 cc Wasserstoff wiegt nur 0,09 mgr, während 1 cc Luft 1,29 mgr wiegt; jeder Cubikcentimeter Wasserstoff, welcher in dem Apparate bleibt, verursacht also bei der Wägung einen Fehler von 1,2 mgr.

1365a. II. **Durch Kohlenoxyd**[1]). Dieses dem ersten ganz analoge Verfahren besteht darin, dass man die Substanz in einem Strom von ganz reinem Kohlenoxyd glüht:

$$MO + CO = M + CO_2.$$

Das gebildete Kohlensäureanhydrid wird in einem tarirten Rohre mit Natronkalk oder in einem Kaliapparat absorbirt, so dass aus ihrer Gewichtszunahme der Sauerstoffgehalt berechnet werden kann.

Wasserstoff.

Eigenschaften des Wasserstoffes.

1366. 1. Der Wasserstoff ist ein farbloses, geruchloses, geschmackloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas; ein Volumen Wasser von 0° C. löst nur 0,02 Volumina Wasserstoff. Ebenso wie Sauerstoff ist Wasserstoff ein vollkommenes Gas (vergl. § 1359, Nr. 1).

Bei — 242° (seiner kritischen Temperatur) kann er durch einen Druck von etwa 15 Atmosphären (seinen kritischen Druck) zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden. Seine Dichte ist sehr gering, sie ist geringer als die aller bekannten Elemente: 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und bei normalem Drucke von 760 mm Quecksilber (im Meeresniveau auf dem 45. Breitengrad) nur 0,08995 gr oder rund 0,09 gr. Dieses Gewicht, als Einheit genommen, nennt man wohl auch das Krith[2]).

Ein Liter trockne Luft wiegt unter den gleichen Umständen 1,29387 gr.

2. Der Wasserstoff verbrennt an der Luft mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme.

3. Gemischt mit Sauerstoff verpufft er bei höherer Temperatur, z. B. wenn man das Gemisch mit einem brennenden Körper, mit einem rothglühenden Platin- oder Palladium-Draht in Berührung bringt, oder beim Durchschlagen des elektrischen Funkens; es bildet sich dabei Wasser. Die durch die Reaction veranlasste Volumen-Contraction wird durch die oben (§ 1359, Nr. 3) gegebene Formel ausgedrückt.

4*. Bei hoher Temperatur mit manchen Sauerstoffverbindungen, z. B. mit Cuprioxyd oder Bleichromat, in Berührung gebracht, entzieht er denselben unter Wasserbildung Sauerstoff:

$$H_2 + CuO = H_2O + Cu.$$

5. Der Wasserstoff wird weder von Alkalien, noch alkalischen Pyrogallaten, noch von Phosphor, noch von einer Cuprochlorid-

---

[1]) M. Lucas: *Bull. Soc. ch.* **23** (1900), 900.

[2]) Nach dem griechischen κριθή, Gerstenkorn, figürlich für ein sehr kleines Gewicht (A. W. Hofmann: *Introd. to modern chemistry* (1865), S. 131). Das Gewicht von 1 Liter eines reinen Gases unter normalen Verhältnissen ist gleich einer Anzahl von Krith, welche durch die Hälfte des Molekülgewichtes des betreffenden gasförmigen Körpers dargestellt wird. So wiegt 1 Liter Sauerstoff ($O_2 = 31{,}92$) 15,96 Krith.

lösung, noch von Schwefelsäure absorbirt, ebensowenig von Lösungen von Silbernitrat, Kaliumpermanganat oder Chromsäure[1]).

Bestimmung des Wasserstoffes.

1. Freier Wasserstoff in Gasgemischen.

1367. Es giebt kein Reagens, welches unter den gewöhnlichen Bedingungen der gasometrischen Versuche den Wasserstoff schnell und vollständig absorbirt; alle bekannten Verfahren, ein einziges ausgenommen (§ 1369), beruhen auf Ueberführung in Wasser.

A. Durch Wägung.

1368. **Durch Cuprioxyd.** Man leitet ein bekanntes Volumen des Gasgemisches durch U-Röhren (Fig. 194) oder andere Apparate, welche mit Calciumchlorid, Metaphosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid beschickt sind, um es zu trocknen[2]), und alsdann das trockne Gas durch ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase (Verbrennungsrohr), welches Cuprioxyd enthält und zur Rothgluth erhitzt ist. Das vordere Ende dieses Rohres trägt einen tarirten Apparat mit einer hygroskopischen Substanz, welche das durch die Einwirkung des Wasserstoffes auf das Cuprioxyd gebildete Wasser zurückhält (vergl. Bestimmung des Wassers, § 1383).

Fig. 194.

Zur Beendigung des Versuches leitet man während des Erkaltens einen Strom trockner Luft durch den Apparat und bringt den Absorptionsapparat auf die Waage zurück, um die Gewichtszunahme, welche er erfahren hat, festzustellen.

Damit das Verfahren ein genaues Resultat giebt, ist zu empfehlen, in dem tarirten Apparate dieselbe hygroskopische Substanz, welche zum Trocknen des Gasgemenges dient, anzuwenden (vergl. ebenfalls über diesen Gegenstand die Bestimmung des Wassers, § 1383).

B. Durch Gasometrie.

1369. I. **Durch Occlusion**[3]). Dieses Verfahren beruht auf der merkwürdigen Eigenschaft des Palladiums, Wasserstoff unter gewissen Bedingungen zu absorbiren.

---

[1]) Diese Reagentien vermögen, im Gegensatze zum Wasserstoffe, andere Gase, mit welchen gemischt er öfter vorkommt, zu absorbiren.

[2]) Schwefelsäure ist in diesem Falle nicht geeignet, weil sie nach Dittmar und Henderson zur Bildung einer kleinen Menge schwefliger Säure Veranlassung giebt (*Ch. N.* **67** (1893), 90).

[3]) Vergl. W. Hempel: *Gasanal. Methoden*, 2. Aufl. (1890), **141**; auch hinsichtlich der Einzelheiten verweisen wir auf das Original. Siehe auch A. Tschirikoff: *B.* **15** (1882), 742.

Nachdem das Gas, wenn nöthig, von Sauerstoff und anderen leicht absorbirbaren Bestandtheilen durch geeignete Reagentien befreit ist, wird es gemessen und durch ein U-Rohr, welches 4 bis 5 gr Palladium-Schwamm enthält und in Wasser von etwa 95° C. eintaucht, in einen Sammelbehälter (z. B. Hempel'sche Pipette, Fig. 192, S. 259) übergetrieben. Von hier leitet man es wieder in den Messapparat, und wiederholt diese Operation dreimal.

Durch die Messung erhält man aus der Differenz das Volumen des absorbirten Wasserstoffes.

1370. II. **Durch Verbrennung oder Explosion.** Das Verfahren ist mit dem in § 1361 für Sauerstoff beschriebenen identisch.

Nachdem das zu analysirende Gas abgemessen ist, fügt man Sauerstoff oder atmosphärische Luft in geeigneter Menge hinzu, bestimmt das Volumen des neuen Gasgemisches und vollzieht die Reaction.

Nach Condensation des Wassers ist die durch die Vereinigung des Wasserstoffes mit dem Sauerstoffe veranlasste Contraction gleich dem $1^1/_2$fachen des Volumens des vorhanden gewesenen Wasserstoffes.

Wie bei der Bestimmung des Sauerstoffes (§ 1361), ist es bei Anwendung des Explosionsverfahrens wichtig, auf die mögliche Anwesenheit von Stickstoff Rücksicht zu nehmen.

2. Gebundener Wasserstoff.

1371. Ausser in den allerdings häufig vorkommenden Fällen, dass der Wasserstoff an Sauerstoff (vergl. Bestimmung des Wassers, § 1376 ff.) oder an Stickstoff (Ammoniak-Verbindungen) gebunden ist, bestimmt man ihn in Mineralverbindungen nicht direct.

Diese Fälle ausgenommen, bleiben wohl nur die Wasserstoffsäuren zu berücksichtigen, und bei diesen ergiebt sich die Bestimmung des Wasserstoffes aus der Bestimmung der Verbindungen selbst, nachdem festgestellt ist (was nicht immer ganz leicht ist), dass man es wirklich mit ihnen und nicht mit entsprechenden Metallverbindungen (Chloride, Sulfide etc.) zu thun hat.

Scheidungsverfahren.

Wasserstoff und Sauerstoff.

1372. In einem Gasgemische bestimmt man jedes der beiden Elemente in besonderer Probe getrennt. Den Sauerstoff bestimmt man durch Absorption (§ 1360) oder durch Explosion (§ 1361), und den Wasserstoff durch Explosion (§ 1370) oder durch Wägung (§ 1368) oder endlich durch Occlusion (§ 1369), in letzterem Falle aber erst, nachdem man den Sauerstoff durch Absorption entfernt hat.

Wasserstoff und Ammoniak.

1373. In einer Probe bestimmt man das Ammoniak nach irgend

einem Verfahren (§§ 392 ff.) und in einer anderen, nach Absorption des Ammoniaks durch Schwefelsäure, den Wasserstoff.

Eigenschaften des Wassers.

1374. 1. Das Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, geruchlose, geschmacklose, gegen Lakmus neutrale Flüssigkeit. Unter normalem Luftdrucke von 760 mm gefriert es bei 0° C. und siedet bei 100°. Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet es. Im luftleeren Raume siedet es bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Wasserdampf ist leichter als die Luft; ein Liter Wasserdampf wiegt bei 0° und bei 760 mm Luftdruck 0,8063 gr.

2*. Im geschlossenen Rohre erhitzt, geben feste Stoffe, welche Wasser enthalten (Feuchtigkeit oder Krystallwasser oder gebundenes Wasser — vergl. § 1376), dieses in Form von Dampf ab, welcher sich in den kalten Rohrtheilen als Beschlag oder als Tropfen, je nach der Menge, verdichtet. Dieses Wasser verhält sich gegen Lakmus neutral, vorausgesetzt, dass die untersuchte Substanz nicht gleichzeitig unter dem Einfluss von Wärme ammoniakalische oder saure Dämpfe abgiebt.

3. Wasser in Dampfform (Feuchtigkeit der Gase) wird von gewissen Substanzen absorbirt, welche aus diesem Grunde „hygroskopisch" genannt werden; solche hygroskopischen Körper sind vorzugsweise wasserfreies Calciumchlorid, concentrirte Schwefelsäure, Metaphosphorsäure (glasige Phosphorsäure) und Phosphorsäureanhydrid.

Eigenschaften der Hydrate.

1375. 1. Unter den Metallhydraten im engeren Sinne (basischen Hydraten) sind nur die Hydrate der Alkalimetalle (Kalium, Natrium u. s. w.) und der Metalle der Baryumgruppe in Wasser mehr oder weniger leicht löslich. Sie sind farblos und ihre Lösungen haben ausgesprochene alkalische Reaction; sie bläuen daher rothen Lakmus sowie Resazurin (Lakmoid) und röthen Phenolphtaleïn und Corallin u. s. w.

Das Magnesiumhydrat und die Hydrate der Metalle der Gruppen des Eisens, Cadmiums, Silbers, Arsens sind in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der wenigen, welche als Säuren bezeichnet werden (Säuren des Chroms, Mangans, Arsens).

2*. Die löslichen Hydrate rufen in einer ammoniakalischen, von Ammoniumsalzen freien Lösung von Kalium-Quecksilberjodid den braunen Niederschlag von Oxydimercuriammoniumjodid (vergl. § 386, Nr. 4) hervor, welchen man auch durch das Nessler'sche Reagens und Ammoniak erhält (De Koninck, Dobbin).

3*. Die Metallhydrate, ausgenommen die Alkalihydrate, werden durch

Hitze zersetzt; im geschlossenen Rohre erhitzt, geben sie Wasser ab und hinterlassen Oxyd, z. B.:

$$Fe_2(OH)_6 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O.$$

4. Mit einem Säureanhydrid (Kohlensäureanhydrid, Kieselsäureanhydrid) oder mit Kaliumdichromat behandelt, geben auch die Alkalihydrate Wasser ab:

$$2\,NaOH + K_2Cr_2O_7 = Na_2CrO_4 + K_2CrO_4 + H_2O.$$

5*. Die Hydrate der Metalloide (Sauerstoffsäuren) sind fast alle in Wasser sehr leicht und mit stark saurer Reaction löslich; die Siliciumhydrate (Kieselsäuren) sind wenig oder gar nicht löslich; die Borsäure ist wenig löslich; diese letzteren röthen Lakmus nicht merklich.

Borsäure zeigt sogar gegen Curcumafarbstoff schwach alkalische Reaction, denn mit Borsäure-Lösung getränktes Curcumapapier wird nach dem Trocknen gebräunt wie durch Alkalihydrate.

6. Die Hydrate der Metalloide (Sauerstoffsäuren) geben, mit den Oxyden der Metalle behandelt,. ein Salz und Wasser, z. B. mit Bleioxyd behandelt, ein Bleisalz und Wasser:

$$H_2SO_4 + PbO = PbSO_4 + H_2O.$$

Bestimmung des Wassers.

1376. Das Wasser kann in den zu analysirenden Substanzen in fünf verschiedenen Formen vorhanden sein:

1. Lösungswasser;
2. Absorptionswasser (Feuchtigkeit);
3. Dampfförmiges Wasser in Gasen;
4. Krystallwasser;
5. Verbindungswasser.

Das Lösungswasser und das von festen Körpern absorbirte Wasser verflüchtigen sich mehr oder weniger schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft; beide verschwinden vollständig beim Erhitzen auf 100° oder auf eine nur unbedeutend höhere Temperatur, bei mittlerem Luftdrucke.

Das in Dampfform mit Gasen gemischte Wasser wird denselben leicht durch Berührung mit hygroskopischen Substanzen entzogen.

Das Krystallwasser wird mehr oder weniger energisch von den Substanzen, zu welchen es gehört, festgehalten; bald verschwindet es schon bei gewöhnlicher Temperatur (verwitternde Salze), bald ist umgekehrt eine sehr hohe Temperatur zu seiner vollständigen Verflüchtigung erforderlich. Enthält ein Salz mehrere Moleküle Krystallwasser, so werden einige von ihnen leichter ausgetrieben als die anderen, so dass man, innerhalb gewisser Temperaturgrenzen, eine neue chemische Verbindung erhält: Beispiel ist Natriumcarbonat, $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$, welches schon an der Luft bald zu einem feinen, weissen Pulver von der Zusammensetzung $Na_2CO_3 +$

$2\,H_2O$ zerfällt. Bisweilen bezeichnet man die Moleküle Krystallwasser durch das Symbol aq (aqua).

Verbindungswasser. Dieser Ausdruck ist für die Analyse zulässig und ist auch vom Gesichtspunkte der dualistischen Theorie, welcher er seinen Ursprung verdankt, genau, aber nicht mehr für die Anhänger der neuen Theorien. Man bezeichnet damit das Wasser, welches sich schon beim Erhitzen von Hydroxylverbindungen allein oder bei gleichzeitiger Einwirkung gewisser Reagentien auf diese Verbindungen bildet. Erhitzt man z. B. Aluminiumhydroxyd, so zerfällt es in Wasser und Oxyd:

$$Al_2(OH)_6 = Al_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Dieses Wasser war in gebundenem Zustande vorhanden. Die dualistische Theorie betrachtete auch in der That die Hydrate als aus einer Verbindung des Wassers mit den wasserfreien Oxyden entstanden, aus demselben Grunde, aus welchem sie die Sauerstoffsalze als Verbindungen eines Metalloxydes (Base) mit einem Metalloidoxyde (Säureanhydrid) betrachtete. Nach dieser Theorie schrieb man die Formel des Calciumsulfates: CaO, SO_3, des Eisenhydroxydes: $Fe_2O_3, 3H_2O$, der verschiedenen Phosphorsäuren: H_2O, P_2O_5 — $2\,H_2O, P_2O_5$ — $3\,H_2O, P_2O_5$.

Das Verbindungswasser kann auch durch die Einwirkung von Reagentien frei gemacht werden; so bildet sich Wasser, wenn man Phosphorsäure mit einem Oxyde, etwa Bleioxyd, behandelt (vergl. 1375, Nr. 6):

$$2\,H_3PO_4 + 3\,PbO = Pb_3(PO_4)_2 + 3\,H_2O.$$

1. Bestimmung des Wassers in festen oder flüssigen Substanzen.

Diese Bestimmung kann nach zwei Verfahren, nämlich durch Bestimmung des Gewichtsverlustes oder durch directe Wägung geschehen. Beide Verfahren lassen sich in verschiedener Weise je nach der Natur der zu analysirenden Substanz ausführen[1]).

1377. I. **Bestimmung durch Gewichtsverlust.** Das Princip des Verfahrens ist überaus einfach: Nachdem die zu analysirende Substanz gewogen ist, treibt man das Wasser in Dampfform aus und wägt den Rückstand. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gewichte des Wassers.

Wir wollen nach einander die wichtigsten Mittel, welche man zur Erreichung des gewünschten Resultates anwenden kann, betrachten.

1378. 1tes Mittel: Einfaches Glühen. Man tarirt einen mit Deckel versehenen Tiegel, bringt in ihn die Substanz und tarirt zum zweiten Male, um das Gewicht der letzteren kennen zu lernen. Nun erhitzt man allmählich bis zur beginnenden Rothgluth oder auch stärker, wenn es nöthig ist; endlich bringt man Tiegel nebst Inhalt, nachdem man ihn im Exsiccator hat erkalten lassen, wieder auf die Waage.

---

[1]) Das Lösungswasser wird auch sehr oft durch Differenz bestimmt.

Alle Wägungen müssen schnell und bei bedecktem Tiegel ausgeführt werden, um ein Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft zu vermeiden.

Hat man Veranlassung, an der vollständigen Austreibung des Wassers zu zweifeln, so wiederholt man das Glühen, bis zwei auf einander folgende Wägungen keinen Gewichtsunterschied ergeben oder, wie man sich auszudrücken pflegt, bis zum constanten Gewichte.

Dieses erste Mittel ist natürlich nur dann anwendbar, wenn die zu analysirende Substanz unter dem Einflusse der Hitze alles Wasser und nichts Anderes als Wasser verliert und während der Operation keinen Sauerstoff aufnimmt, d. h. sich nicht oxydirt.

1379. 2tes Mittel: Glühen mit einem Reagens. Gewisse Substanzen verlieren beim Glühen Säuren; z. B. aus dem Kaliumbisulfate, $KHSO_4$, entweicht nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Schwefelsäure bez. gebundenes[1]) Wasser und Schwefelsäureanhydrid:

$2\,KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$, oder $2\,KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2O + SO_3$.

Um in solchen oder ähnlichen Substanzen das Wasser durch Glühen zu bestimmen, muss man sie mit einem Reagens, welches für sich nicht veränderlich ist und die Säure zurückzuhalten vermag, z. B. Bleioxyd, glühen:

$$2\,KHSO_4 + PbO = K_2SO_4 + PbSO_4 + H_2O.$$

Man verfährt in diesem Beispielsfalle folgendermaassen: Nachdem das Bisulfat in einem Tiegel gewogen ist, fügt man frisch ausgeglühtes Bleioxyd hinzu und mischt beide mit einem kleinen Glasstabe, wobei man Sorge trägt, dass an diesem nichts hängen bleibt; das Gemisch bedeckt man mit einer Lage Bleioxyd und tarirt den so beschickten Tiegel. Nach dem Glühen wägt man von Neuem: die Differenz zwischen den beiden letzten Wägungen giebt das Gewicht des entwichenen Wassers.

Hat man auf eine nur niedrige Temperatur zu erhitzen, so kann man das Bleioxyd durch Kaliumchromat ersetzen[2]).

Die Anwendung von Kalium-Chromat oder -Dichromat lässt auch die Bestimmung des Wassers durch den Gewichtsverlust in leicht oxydirbaren Substanzen zu; denn diese entnehmen den Sauerstoff dem Chromate statt der Luft, es ist also der Fehler, welcher durch diese letztere Absorption veranlasst würde, ausgeschlossen.

Ist das Wasser in einer Substanz zu bestimmen, welche es mit grosser Energie zurückhält (Verbindungswasser), so kann ebenfalls die Anwendung eines Reagens nöthig werden. Man wendet wieder Bleioxyd beim Glühen an, wenn eine saure Substanz (z. B. Phosphorsäure) vorliegt, dagegen Kieselsäure-Anhydrid, wasserfreien Borax oder Kaliumdichromat, wenn man im Gegentheile in einer basischen Substanz, z. B. in einem Alkalihydrat, das Wasser bestimmen will:

$$2\,NaOH + K_2Cr_2O_7 = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + H_2O.$$

[1]) Im Sinne der Definition im § 1376.

[2]) Vohl: *Ann.* **94** (1855), 216.

1380. 3tes Mittel: Durch Trocknen in Berührung mit Luft. Je nach der Natur der Substanz kann man verschieden verfahren. Wir geben einige der am häufigsten angewandten Ausführungen an.

Hat man mit einer Lösung zu thun, so kann man dieselbe in einer gewogenen Schale auf einem Wasserbade verdampfen; der Rückstand wird dann in einem Luftbade (§ 32) getrocknet oder auch, je nach seiner Natur, geglüht und gewogen.

Oefter kommt der Fall vor, dass in einer festen Substanz die Feuchtigkeit bestimmt werden soll. Man wägt die Substanz in einem tarirten Apparate ab: dieser besteht aus zwei, mit den Rändern genau auf einander geschliffenen Uhrgläsern, welche durch eine Klammer zusammengehalten werden (Fig. 195); man setzt den kleinen Apparat mit Inhalt, jedoch die Uhrgläser von einander gehoben, entweder in einen Exsiccator (§ 31, Bd. I, S. 21 ff.) oder in ein Wasserluftbad (Fig. 196, vgl. § 32, Bd. I. S. 26), bis man glaubt, dass die Substanz vollkommen trocken ist, und wägt; nach wiederholtem Trocknen controlirt man, ob das Gewicht constant geblieben ist.

Fig. 195.

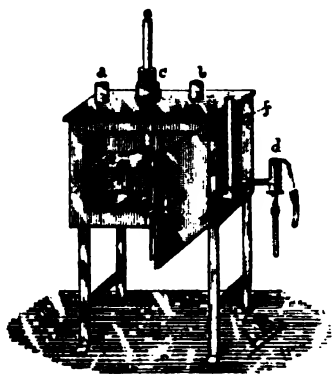


Fig. 196.

Statt zweier auf einander geschliffener Uhrgläser kann man auch ein sog. Wägegläschen oder, bei wenig hygroskopischen Substanzen, eine Schale, oder besser einen mit einem Deckel versehenen Tiegel benutzen.

1381. 4tes Mittel: Durch Trocknen in einem Gasstrome. Zum Trocknen in einem Gasstrome (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure) bringt man die Substanz in eine vorher gewogene Liebig'sche Röhre (Fig. 197) und leitet durch dieselbe mit Hülfe einer passenden Vorrichtung das durch eine hygroskopische Substanz getrocknete Gas; wenn man das Trocknen durch Erwärmen unterstützen kann, so taucht man die Röhre während des Durchleitens in ein Luft-, Wasser-, Paraffin- etc. -Bad (§ 32, III, Bd. I, S. 27).

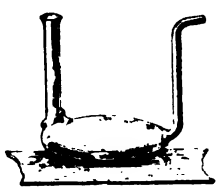


Fig. 197.

Nach Beendigung des Trocknens reinigt man, wenn erforderlich, die Röhre äusserlich und wägt.

Man vermeidet bei diesem Verfahren so viel wie möglich das Erhitzen des Rohres in einem Wasserbade, weil Glas von siedendem Wasser stets mehr oder weniger angegriffen wird, um so mehr, als solche Röhren gewöhnlich aus schlechtem Glase bestehen.

Die Wahl des zum Trocknen zu benutzenden Gases richtet sich nach folgenden Ueberlegungen: Gewöhnlich benutzt man Luft; muss man aber deren oxydirende Wirkung ausschliessen, so ersetzt man sie durch Kohlensäure; muss man ferner gleichzeitig die Absorption sowohl von Sauerstoff aus der Luft durch reducirende Substanzen als auch von Kohlensäure durch alkalische Substanzen vermeiden, so benutzt man Wasserstoff. Stickstoff würde für alle Fälle sehr geeignet sein; allein die Schwierigkeit seiner Darstellung sowohl in reinem Zustand als auch nach bequemem Verfahren erschwert seine Anwendbarkeit.

Bei Anwendung eines der beiden letztgenannten Gase darf man nicht versäumen, nach dem Erkalten und vor dem Wägen einen Strom trockner Luft durch die Liebig-Röhre zu leiten. Denn da die specifischen Gewichte der Kohlensäure und des Wasserstoffes erheblich von dem der Luft abweichen, so würde man einen Fehler begehen, wenn man die Röhre vor dem Trocknen mit Luft und nach dem Trocknen mit einem der beiden anderen Gase gefüllt wägen würde. Die folgende Rechnung soll die mögliche Fehlergrösse veranschaulichen:

Unter normalen Bedingungen wiegt 1 cc Luft etwa 1,3 mgr, dasselbe Volumen Kohlensäure 2,0 mgr und 1 cc Wasserstoff 0,1 mgr. Tritt an die Stelle von 1 cc Luft das gleiche Volumen Kohlensäure, so würde ein Fehler von 0,7 mgr entstehen, und bei Ersatz von 1 cc Luft durch 1 cc Wasserstoff ein Fehler von 1,2 mgr (vergl. S. 262, Fussnote 2).

1382. 5tes Mittel: Durch Trocknen im luftleeren Raume. Man verfährt so, wie beim Trocknen in Berührung mit Luft (§ 1380) in der Kälte, nur wendet man statt eines gewöhnlichen Exsiccators die Glocke einer Luftpumpe, unter welcher man die zu trocknende Substanz neben einen hygroskopischen Körper stellt, oder einen besonders construirten Exsiccator an[1]).

1383. II. **Durch directe Wägung.** Man versteht darunter, im Gegensatze zu dem Verfahren durch den Gewichtsverlust, dasjenige Verfahren, nach welchem man das Wasser aus der zu analysirenden Substanz austreibt und dieses Wasser in einem tarirten, mit einer hygroskopischen Substanz gefüllten Apparat auffängt: aus der Gewichtszunahme des Apparates erfährt man das Gewicht des absorbirten Wassers.

In allen Fällen ist ein Gasstrom erforderlich, um das Wasser in den Absorptionsapparat zu treiben. In der Regel wendet man einen Strom von Luft an; in manchen Fällen ersetzt man diese aber durch Wasserstoff oder Kohlensäure (§ 1381) oder auch durch Leuchtgas.

Welches Gas man auch anwenden mag, stets muss es, bevor es mit der zu untersuchenden Substanz in Berührung kommt, getrocknet und eventuell gereinigt werden; man hat darauf zu achten, dass bei diesem Trocknen derselbe hygroskopische Stoff, welchen auch der tarirte

[1]) Es giebt auch Apparate, welche ein Erhitzen der Substanz in einem luftleeren Raume gestatten; sie werden aber nicht häufig angewandt.

Absorptionsapparat enthält, zur Anwendung kommt. Der Grund für diese Vorsichtsmaassregel liegt darin, dass nicht alle hygroskopischen Stoffe, welche man anzuwenden pflegt, gleich starkes Trocknungsvermögen besitzen[1]), so dass, wenn man zum Trocknen des Gasstromes einen Stoff anwendet, welcher in dem Gasstrom noch eine geringe Menge Feuchtigkeit zurücklässt, wie z. B. Calciumchlorid, und wenn im Gegensatze hierzu der Absorptionsapparat das alles Wasser aufnehmende Phosphorsäure-Anhydrid enthält, ein zu hohes Resultat erhalten werden würde. Benutzt man beiderseits denselben Stoff, so findet ein Ausgleich statt.

Die am häufigsten angewandten hygroskopischen Stoffe sind das trockne, wasserfreie, aber nicht geschmolzene Calciumchlorid, reine Schwefelsäure und Metaphosphorsäure (glasige Phosphorsäure); das Phosphorsäure-Anhydrid ist sehr gut, aber weniger bequem zu handhaben.

Der Apparat, welchen man gewöhnlich zu der Bestimmung des Wassers durch directe Wägung gebraucht, besteht (Fig. 198) aus einem Glasrohre von 30 bis 50 cm Länge und einem lichten Durchmesser von etwa 15 mm, an welches sich auf einer Seite mittels eines durchaus trocknen Kautschukstopfens ein Calciumchloridrohr (Fig. 199) oder eine andere geeignete Vorrichtung anschliesst. Andererseits steht das Rohr mit dem Apparate in Verbindung, welcher zum Trocknen des Gasstromes dient. Das Ueberleiten des Gases wird entweder durch einen mit dem Calciumchloridrohre in Verbindung stehenden Aspirator bewirkt, wenn man Luft benutzt, oder durch einen Kipp'schen, De Koninck'schen (Fig. 184, S. 113) oder einen anderen, mit der Vorrichtung zum Trocknen des Gasstromes verbundenen Apparat, wenn Kohlensäure oder Wasserstoff angewandt werden muss. Man kann schliesslich auch einen mit dem zu benutzenden Gase gefüllten Gasbehälter (sogenannten Gasometer) oder comprimirte Gase aus den jetzt überall erhältlichen Stahlflaschen benutzen.

Fig. 198.

Fig. 199.

Die zu analysirende Substanz wird in einem Schiffchen von Platin oder Porzellan, welches man später in das Rohr einschiebt, gewogen.

Je nach der Temperatur, welche zur vollständigen Austreibung des Wassers erforderlich ist, erhitzt man das Rohr in einem Luftbade, oder in einem besonderen Ofen, oder auch direct über einer Gasflamme.

1384. Wenn die zu analysirende Substanz durch Glühen andere

[1]) Fresenius: *Z. anal. Ch.* **4** (1865), 177; Morley: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 533, und **27** (1888), 1; Pettenkofer: *Sitzgsber. der K. Bayer. Akad. d. Wissensch.*, Math.-phys. Cl., **1862**, Heft 1, S. 59, und *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 488; J. D. van der Plaats: *Rec. trav. ch. des Pays-Bas* **6** (1887), 45; A. Gautier: *C. r.* **126** (1898), 1387.

Bestandtheile, ausser Wasser, verliert, welche gleichzeitig mit letzterem vom Absorptionsmittel absorbirt werden (Chlorwasserstoff, Ammoniak etc.), so muss man die Substanz, wie bei der Bestimmung durch Gewichtsverlust (§ 1379), nach dem Abwägen mit einem Reagens mischen, welches das Entweichen dieser Stoffe hindert. Wie wir oben gesehen haben, eignen sich hierzu gewöhnlich Bleioxyd und Kalium-Chromat oder -Dichromat.

In Silicaten, welche Fluor enthalten, bestimmt P. Jannasch das Wasser, indem er sie mit Bleichromat erhitzt[1]).

1385. Statt das Freiwerden von Gasen oder Dämpfen, welche gleichzeitig mit dem Wasser zurückgehalten werden können, zu hindern, kann man dieselben bisweilen in der Art unschädlich machen, dass man sie durch ein Reagens in nicht absorbirbare Gase überführt.

Dieser Fall kommt bei den Nitraten der Schwermetalle vor.

Um das Wasser in diesen Verbindungen zu bestimmen, erhitzt man sie in einem Luftstrome; unter diesen Umständen geben sie nitrose Dämpfe, welche, wenn man sie in den Absorptionsapparat gelangen liesse, ein fehlerhaftes Resultat veranlassen würden. Um dem vorzubeugen, bringt man in den Theil des Rohres (Fig. 198), an welchen sich der Absorptionsapparat anschliesst, eine Rolle von Kupfergewebe und erhitzt dieselbe zum Rothglühen, bevor man das Schiffchen, welches die zu analysirende Substanz enthält, erhitzt. Auf diese Weise werden die nitrosen Dämpfe, sobald sie mit dem Kupfer in Berührung treten, zu Stickstoff reducirt und unschädlich gemacht, denn der Stickstoff passirt unabsorbirt den Absorptionsapparat.

1386. Einige Silicate sind, selbst wenn sie bei sehr hohen Temperaturen für sich geglüht werden, nicht vollständig zu entwässern; man erreicht den Zweck aber, wenn man die Substanz mit einem Alkalicarbonate, am besten mit Natrium-Kalium-Carbonat, das natürlich vollständig wasserfrei sein muss, schmilzt. Nach diesem Verfahren kann man das Wasser auch in solchen Silicaten bestimmen, welche beim Glühen ohne diesen Zusatz Chlor oder Siliciumfluorid verlieren[2]).

L. Sipöcz[3]) beschreibt das Verfahren wie folgt: Das fein gepulverte Mineral wird mit der etwa vierfachen Gewichtsmenge von gut getrocknetem Natrium-Kalium-Carbonat gemischt und das Gemenge in ein geräumiges Platinschiffchen gebracht. Dieses wird in ein innen glasirtes Porzellanrohr geschoben, welches in ein Luftbad solcher Construction, dass die beiden Rohrenden aus ihm hervorragen, gelegt wird. An das eine Ende bringt man ein Calciumchloridrohr, während das andere mit einem Gasometer, welcher reine und trockene Luft liefert, in Verbindung gesetzt wird. Nun erhitzt man eine Stunde lang bei etwa 130°; bei

[1]) *B.* **22** (1889), 221.

[2]) E. Ludwig: *Mineral. Mitthlgn., hrsg. v. G. Tschermak*, 4. Lief. (1875), S. 211.

[3]) *Z. anal. Ch.* **17** (1878), 207.

dieser Temperatur verliert das Schmelzmittel jede Spur von Wasser, welches es möglicherweise einschloss.

Jetzt bringt man das Rohr in einen Ofen (z. B. einen kleinen, wie für Elementar-Analysen construirten Verbrennungsofen), ersetzt das erste Calciumchloridrohr durch ein tarirtes, Calciumchlorid oder Schwefelsäure enthaltendes Rohr und erhitzt das Porzellanrohr, unter steter Durchleitung eines Luftstromes, zum Rothglühen. Nach Verlauf von $^3/_4$ Stunden ist die Operation beendet; man lässt erkalten und wägt das Absorptionsrohr.

1387. Ist zum Austreiben des Wassers eine nicht sehr hohe Temperatur erforderlich und muss man befürchten, dass durch ein zu starkes Erhitzen eine Zersetzung der zu analysirenden Substanz eintritt, so ersetzt man die beschriebenen Apparate durch eine Liebig'sche Röhre (sogenannte Liebig'sche Ente, Fig. 197, S. 270). Man wägt dieselbe, bringt die Substanz hinein und wägt wieder: so erfährt man das Gewicht der Probe.

Man verbindet nun die Röhre an einem Ende mit einem Apparate zum Trocknen eines Gasstromes, an dem anderen Ende mit einem tarirten Rohre zur Wasserabsorption, und taucht sie, während man einen Gasstrom durchleitet, in ein Wasser-, Oel- oder Paraffin-Bad oder in ein besonders dafür eingerichtetes Luftbad, je nach der Temperatur, welche man erreichen will, und führt den Versuch wie in den anderen beschriebenen Fällen zu Ende. Zur Controlle kann man den Gewichtsverlust, welchen die Liebig-Röhre erfahren hat, bestimmen (vergl. § 1381).

2. Bestimmung des Wassers in Gasen.

A. Durch Wägung.

1388. Durch directe Wägung. Das Verfahren besteht darin, dass man ein abgemessenes Volumen des zu analysirenden Gases durch einen tarirten, mit einer hygroskopischen Substanz gefüllten Apparat leitet und die Gewichtszunahme desselben bestimmt (vergl. § 1383). Für die Umrechnung des Gewichtes auf das Volumen dient als Basis, dass 1 Liter Wasserdampf von 0° und bei 760 mm Luftdruck 0,8063 gr wiegt.

B. Durch Gasometrie.

1389. Durch Absorption. Man misst in einem graduirten Apparate über Quecksilber oder mittels eines trocknen, geaichten Apparates ein für die Bestimmung geeignetes Gasvolumen ab, lässt die Feuchtigkeit durch festes Kalihydrat oder Calciumchlorid oder Schwefelsäure absorbiren und misst dann auf irgend eine Weise das rückständige Gasvolumen.

Die Bestimmung des Wassers in der atmosphärischen Luft oder in

anderen Gasen, welche in ziemlich grossen Mengen zur Verfügung stehen, lässt sich leicht mit Hülfe des Rüdorff'schen Apparates[1]) ausführen.

Dieser besteht aus einer dreifach tubulirten Woulfe'schen Flasche von 1 bis 2 Liter Inhalt; der eine Tubus trägt ein Rohr, welches bis auf den Boden der Flasche reicht und mit einem Hahne versehen ist; der zweite Tubus trägt ebenfalls ein Hahnrohr, welches jedoch nicht in den Apparat hineinreicht und an welches ein kleiner, mit der Flasche communicirender Wassermanometer[2]) angeschmolzen ist; der dritte, mittlere Tubus endlich trägt eine in Cubikcentimeter getheilte Hahnburette.

Man bestimmt ein- für allemal das Volumen des Apparates, indem man ihn genau aus geaichten Pipetten, und für die letzten Cubikcentimeter aus der an der Flasche angebrachten Burette mit Wasser füllt.

Um merkliche Temperaturschwankungen während des Arbeitens zu vermeiden, taucht man die Flasche in ein Gefäss mit Wasser, welches die Temperatur des Laboratoriums hat.

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt: Nachdem die Flasche vollständig getrocknet ist, leitet man durch die Hahnrohre einen anhaltenden Strom des zu analysirenden Gases, bis man sicher ist, dass die anfangs im Apparate enthaltene Luft vollständig verdrängt ist; wenn möglich, bringt man den Flascheninhalt auf Atmosphärendruck und liest, nachdem die Hähne geschlossen sind, den Manometerstand ab.

Die Burette wird bereits vorher genau bis zum Nullpunkte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt; jetzt lässt man einige Tropfen der Säure in die Flasche laufen, auf deren Boden sie sich ausbreiten.

Indem die Säure den Wasserdampf absorbirt, geht der Druck, welcher anfangs durch den Eintritt des Reagens gestiegen war, bald auf die ursprüngliche Höhe zurück oder sinkt auch noch unter diese; in dem Maasse, wie die Flüssigkeit in dem mit der Atmosphäre communicirenden Schenkel des Manometers Neigung hat, zu sinken, lässt man Säure zufliessen.

Die Wasserdampf-Absorption ist beendet, wenn der Manometerstand sich nicht mehr ändert. Nun stellt man durch Zufliessenlassen der nöthigen Menge Säure den im Anfang des Versuches abgelesenen Manometerstand genau wieder her.

Das Volumen der verbrauchten Säure stellt genau den vom Wasserdampfe eingenommenen Raum dar; und da man den Inhalt des Apparates

---

[1]) *J. Gasbeleuchtg.* **1865**, Nr. 8; *Pogg. Ann.* **125** (1865), 75.

[2]) Um das Ablesen zu erleichtern, ersetzt man das Wasser durch eine gefärbte Flüssigkeit; wir empfehlen dazu eine Lösung von Chromisulfat: sie ist unveränderlich und giebt im Glase keine Ausscheidungen. Indigolösung, welche bisweilen empfohlen wird, hat den Nachtheil, dass sie sich mit der Zeit entfärbt.

Man kann den Manometer durch einen Vergleichsapparat mit Differentialmanometer von Pettersson (Hempel: *Gasanal. Meth.*, 2. Aufl. (1890), S. 239) ersetzen; dieser bietet den grossen Vortheil, dass jeder Irrthum, welchen Temperatur und Luftdruck durch Schwankungen während des Verlaufes der Operation hervorrufen können, fortfällt.

genau kennt, lässt sich das relative Volumen Wasserdampf im angewandten Gase berechnen, wenn, wie vorausgesetzt wird, Temperatur und Druck sich nicht geändert haben.

Scheidungsverfahren.

1390. Bemerkung. Was wir gelegentlich der Bestimmung des Wassers gesagt haben, genügt im Allgemeinen, um auch die Aufgabe seiner Scheidung von anderen Stoffen zu lösen. Da die Gegenwart von Wasser ohne Einfluss auf die Bestimmung der Metalle ist, bestimmt man diese in einer besonderen Probe und in einer anderen Probe das Wasser.

Wir können uns an dieser Stelle auf die Verfahren der Abscheidung des Wassers aus feuchten Gasen beschränken.

Wasser und Wasserstoff.

1391. Man bestimmt das Wasser direct gewichtsanalytisch (§ 1388) oder gasometrisch und ebenso den Wasserstoff durch Wägung (§ 1368) oder gasometrisch (§§ 1369 f.).

Man kann auch sehr gut Wasser und Wasserstoff, und zwar beide durch Wägung, in einer Operation bestimmen, indem man das Gas durch einen gewogenen Apparat zur Absorption des Wassers, dann über rothglühendes Cuprioxyd und darauf durch einen zweiten gewogenen Wasserabsorptions-Apparat leitet.

Wasser und Sauerstoff.

1392. Man bestimmt das Wasser gasometrisch durch Absorption (§ 1389) und sodann den Sauerstoff durch Absorption (§ 1360) oder durch Verbrennung (§ 1361), wobei man das mit Wasser beladene Gas anwenden kann.

Wasser und Ammoniak.

1393. In Gemengen von Ammoniakgas und Wasserdampf bestimmt man zuerst beide Verbindungen zusammen, entweder gasometrisch durch Absorption mittels Schwefelsäure oder gewichtsanalytisch unter Benutzung eines Apparates, welcher mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein oder glasige Phosphorsäure enthält. In einer besonderen Probe bestimmt man alsdann den Gehalt an Ammoniak entweder gewichtsanalytisch (§ 392) oder alkalimetrisch (§ 393) und berechnet den Wassergehalt aus der Differenz.

Man kennt kein Mittel, das Wasser zu absorbiren, ohne gleichzeitig einen mehr oder weniger grossen Theil des Ammoniaks zu absorbiren, und umgekehrt kann man das Ammoniak durch kein Reagens absorbiren lassen, ohne den Feuchtigkeitsgrad des Gases zu ändern.

Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxydes.

1394. 1. Das Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, ist eine dickflüssige, bittere, farblose, in dicker Schicht blau erscheinende, leicht zersetzliche, explosive Flüssigkeit (sp. G. fast genau 1,5), welche sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischt. Es ist in Aether löslich, welcher es einer wässrigen Lösung beim Umschütteln theilweise entzieht[1]).

In verdünnter Wasser- oder Aether-Lösung hält sich reines Wasserstoffsuperoxyd verhältnissmässig gut, besonders in Gegenwart einer Säure.

Beim Kochen der wässrigen Lösung zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff:

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2.$$

Diese Zersetzung bewirken bei blosser Berührung auch einige Metalle in fein vertheiltem Zustande, z. B. Platin, Gold, Silber, Osmium, ferner Mangansuperoxyd, ohne dabei irgend eine Veränderung zu erfahren (Katalyse). Giebt man zu dem Mangansuperoxyd eine Säure, so wird dasselbe zu Manganoxydul reducirt (siehe Nr. 4).

Dieselbe Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds wird auch von den Oxyden der edlen Metalle Platin, Gold, Silber hervorgerufen. Hierbei geben dieselben ihren Sauerstoff vollständig ab unter Zurücklassung der betreffenden Metalle:

$$H_2O_2 + Ag_2O = H_2O + 2\,Ag + O_2.$$

Auch mit Ozon reagirt es ähnlich; beide geben ihren lose gebundenen Sauerstoff ab:

$$H_2O_2 + O_3 = H_2O + 2\,O_2.$$

2. In Gegenwart eines Alkalihydrates oder von Ammoniak wirkt Wasserstoffsuperoxyd energisch oxydirend; es verwandelt Chromhydroxyd in Chromat:

$$Cr_2(OH)_6 + 4\,KOH + 3\,H_2O_2 = 2\,K_2CrO_4 + 8\,H_2O,$$

ferner Manganohydrat in eine braune, höher oxydirte Manganverbindung[2]), Bleihydroxyd in braunschwarzes Bleibioxyd[3]), Wismuthhydrat in gelbes Wismuthsuperoxydhydrat[4]), lösliche Schwefelverbindungen (Sulfide der Alkalien, Sulfite und Hyposulfite) in Sulfate u. s. w.

---

[1]) Aether, in einer nicht ganz gefüllten Flasche aufbewahrt, enthält häufig Wasserstoffsuperoxyd in nicht unbedeutender Menge. Unreine — z. B. trübe oder Salze enthaltende, verdünnte — Wasserstoffsuperoxydlösung kann daher durch mehrmalige Extraction des H_2O_2 mittels Aether und vorsichtige Verdampfung dieser ätherischen Lösung im Vacuum rein und gleichzeitig concentrirter erhalten werden.

Die käuflichen 3 %igen und 10 %igen Lösungen können verschiedentliche Verunreinigungen, wie Eisen-, Mangan-, Aluminium-, Baryum-, Alkaliverbindungen, Salz-, Schwefel- und Kieselsäure enthalten.

[2]) Vergl. § 611, Nr. 4; Bd. I, S. 481, Fussnote 1.

[3]) Vergl. § 948, Nr. 6.

[4]) Vergl. § 928, Nr. 6. — Jannasch (*Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse*, S. 44 ff.) spricht alle drei vorgenannten Verbindungen als Superoxydhydrate an.

3*. Auch in saurer Lösung wirkt es bisweilen oxydirend; so zerlegt es die Jodwasserstoffsäure (und bläut in Folge dessen zugesetzten angesäuerten Stärkekleister) und führt ferner Ferrosalze in Ferrisalze über.

4. Häufiger wirkt es aber in Gegenwart einer Säure reducirend: so reducirt es die Manganoxyde, die Permanganate[1]), die Hypochlorite u. s. w. Bei diesen Reactionen verliert das Wasserstoffsuperoxyd selbst die gleiche Menge Sauerstoff wie die Verbindung, auf welche es reagirt hat, z. B.:

$$K_2Mn_2O_8 + 5\,H_2O_2 + 4\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + Mn_2(SO_4)_2 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

5*. Die bemerkenswertheste Reaction des Wasserstoffsuperoxydes ist die, in welche es mit der Chromsäure tritt. Mit einer sehr kleinen Menge dieser Säure zusammengebracht, ruft es eine intensiv blaue, ätherlösliche Verbindung hervor (vergl. § 521, Nr. 12).

6*. Die Molybdänsäure giebt mit Wasserstoffsuperoxyd, unter gewissen Umständen, eine braungelbe Färbung. Um mit Hülfe dieser Reaction das Wasserstoffsuperoxyd zu entdecken, verfährt man am besten in folgender Weise[2]): Man setzt zu der zu prüfenden Flüssigkeit 3 bis 4 cc einer 10procentigen Lösung von Ammoniummolybdat und darauf einige Tropfen einer 25procentigen Lösung von Citronensäure. Die geringste Spur Wasserstoffsuperoxyd lässt die genannte Färbung entstehen.

Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes[3]).

A. Durch Wägung[4]).

1395. Durch Gewichtsverlust. Man kann das Wasserstoffsuperoxyd in seiner käuflichen Lösung (dem einzigen Producte, in welchem es in erheblicher Menge vorkommt) in der Art bestimmen, dass man es in einem tarirten Apparate auf Kaliumpermanganat oder Mangansuperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure einwirken lässt und den Gewichtsverlust, welchen der Apparat in Folge des Entweichens von frei werdendem Sauerstoff erleidet, feststellt (vergl. die Bestimmung des Mangans, § 629, und weiter unten der Carbonate durch Gewichtsverlust).

Hinsichtlich der Einfachheit und Genauigkeit hält aber das Verfahren den Vergleich mit den folgenden nicht aus und wird auch kaum angewandt.

---

[1]) Nach Berthelot (*Bull. Soc. ch.* **34** (1880), 140) entfärbt Wasserstoffsuperoxyd bei — 12° C. das Permanganat in Gegenwart von Schwefelsäure ohne Gasentwickelung; es soll sich dabei ein noch sauerstoffreicheres Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_3, bilden.

[2]) L. Crismer: *Bull. Soc. ch.* **1891**, Séance du 5 Juillet.

[3]) Em. Schoene: *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 133; Gutzeit: *Pharm. Z.* **33** (1888), 20; C. E. Smith: *Ch. N.* **80** (1899), 194 u. 204; Deroide: *Ann. ch. anal. appl.* **4** (1899), 292.

[4]) Reiche: *J. de pharm. et de chim.* **1838**, 249; Thoms: *Arch. der Pharm.* [3] **25** (1887), 335.

B. Durch Titrimetrie.

1396. I. **Durch Kaliumpermanganat**[1]). Man verdünnt die das Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Lösung, setzt eine reichliche Menge verdünnte Schwefelsäure und einige Tropfen einer Lösung von Manganosulfat[2]) hinzu, welches die Reaction begünstigt; dann lässt man eine titrirte Lösung von Permanganat bis zur bleibenden Rothfärbung zufliessen.

1397. II. **Durch Jodometrie**[3]). Man giesst die zu untersuchende Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in eine Lösung von Kaliumjodid, säuert mit Schwefelsäure an und erwärmt auf 40°. Das ausgeschiedene Jod wird dann durch Natriumhyposulfit titrirt (§ 1417).

Das Permanganatverfahren wird im Allgemeinen vorgezogen; sind jedoch organische Substanzen zugegen, so verdient das jodometrische Verfahren den Vorzug[4]).

C. Durch Gasometrie.

1398. **Durch Manganiverbindungen**[5]). Dieses Verfahren beruht, wie das § 1395 angegebene, darauf, dass Wasserstoffsuperoxyd in Berührung mit einer Manganiverbindung (Superoxyd oder Permanganat) bei Gegenwart einer Säure (verdünnter Schwefelsäure) Entwickelung von Sauerstoff veranlasst, welcher zur einen Hälfte von dem Wasserstoffsuperoxyde, zur anderen Hälfte von dem Reagens stammt (siehe § 1394, Nr. 4).

Dieses Verfahren ist die Umkehrung desjenigen Verfahrens, dessen man sich zur Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in Manganiverbindungen bedient und welches wir oben (§ 652) bereits beschrieben haben[6]).

1399. **Bemerkung.** Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in dem als solches bezeichneten Handelspräparate wird theils nach dem Gewichte (procentualer Gehalt an H_2O_2), theils nach dem Volumen angegeben. In letzterem Falle drückt man das Ergebniss der Bestimmung in der Art aus, dass man das Verhältniss zwischen dem Volumen des disponiblen Sauerstoffes des Präparates (auf 0° und 760 mm Druck reducirt) und dem Volumen des Präparates selbst angiebt. So ist ein Wasserstoffsuperoxyd von 10 Volumen eine Lösung, welche auf 1 Liter der Flüssigkeit 10 Liter Sauerstoff liefert[7]).

Fünf Cubikcentimeter von dieser Flüssigkeit müssen bei der gasometrischen Analyse 100 cc Sauerstoff geben, weil nur die Hälfte dieser 100 cc Sauerstoff vom Wasserstoffsuperoxyd stammt.

Ein Volumen entspricht 0,30382 Gewichtsprocenten.

---

[1]) P. Thénard: *C. r.* **76** (1873), 1023; Lindner: *Mon. sc. de Quesneville* [3] **15** (1885), 818.

[2]) Engel: *Bull. Soc. ch.* **1891**, Séance du 10 Avril.

[3]) Thoms: *Arch. der Pharm.* [3] **25** (1887), 335.

[4]) C. E. Smith: l. cit.

[5]) Lunge: *Ch. Ind.* **8** (1885), 161.

[6]) Man hat für die Sauerstoffentwickelung statt Kaliumpermanganat auch Chlorkalk vorgeschlagen (D. B. Dott: *Ch. N.* **80** (1899), 193).

[7]) Krauch: *Prüfung der chem. Reagentien*, 3. Aufl. (1896), S. 373.

D. Durch Colorimetrie.

1400. Durch Kaliumjodid und Stärke[1]). Das Verfahren beruht darauf, dass Jod in Freiheit gesetzt wird und dass dieses, je nach seiner Menge, Stärkelösung verschieden stark färbt.

Gruppe des Chlors. (Chlor, Brom, Jod.)

1401. Bemerkung. Die ausserordentlich bemerkenswerthen Analogien, welche sowohl zwischen Chlor, Brom und Jod im freien Zustande als auch zwischen den Chloriden, Bromiden und Jodiden bestehen, lassen es angemessen erscheinen, die Eigenschaften dieser Elemente einerseits und ihrer einfachen Verbindungen andererseits in jedesmaliger unmittelbarer Aufeinanderfolge zu beschreiben. Auf diese Weise werden die Aehnlichkeiten und die Verschiedenheiten am deutlichsten hervortreten.

Hinsichtlich der quantitativen Analyse findet diese räumliche Aneinanderlegung eine weitere Berechtigung dadurch, dass die Bestimmungsverfahren für diese drei Elemente zum grössten Theile identisch sind und dass auch die bei Ausführung der Bestimmung anwendbaren Mittel (Reagentien, Fällung, Auswaschen etc.) überwiegend ebenso auf die Chloride wie auf die Bromide und Jodide anwendbar sind.

Eigenschaften des Chlors.

1402. 1*. Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas mit erstickendem Geruche, ziemlich schwer ($2^1/_2$ mal schwerer als Luft) und leicht verdichtbar (bei 0^0 durch einen Druck von 6 Atmosphären zu einer gelblichen Flüssigkeit). Das Einathmen von Chlor ist gefährlich, weil es zerstörend auf die Athmungsorgane wirkt.

Chlor ist an der Luft nicht brennbar; hingegen brennt es in einer Wasserstoffatmosphäre (und umgekehrt Wasserstoff in einer Chloratmosphäre) in Folge seiner grossen Affinität zum Wasserstoff.

Chlor geht fast mit allen Elementen Verbindungen ein.

Es ist in Wasser etwas löslich; diese Lösung (Chlorwasser) hat dieselbe Farbe wie das Gas und liefert fast alle Reactionen des freien Chlors; bei $+8^0$ mit Chlor gesättigtes Wasser enthält etwa 0,75 % ($2^1/_2$ Volumina) Gas. Wird diese Lösung auf 0^0 abgekühlt, so scheiden sich gelbliche Schuppen von der Zusammensetzung $Cl_2 + 10\,H_2O$ ab.

Am Lichte verändert sich das Chlorwasser; dabei bildet sich unterchlorige Säure:

$$Cl_2 + H_2O = HClO + HCl;$$

hauptsächlich jedoch findet folgende Reaction statt: der Wasserstoff des Wassers verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff und Sauerstoff wird frei: $Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$.

[1]) Schoene: *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 154.

Auf dieser Reaction — d. h. auf der Bildung von Sauerstoff, welcher *in statu nascendi* wirkt — beruht grösstentheils die bleichende und desinficirende Wirkung des Chlors. Durch einen Gehalt an Chloriden gewinnt das Chlorwasser an Haltbarkeit.

2*. Das Chlor zerlegt die Jodide (Kaliumjodid, Cadmiumjodid) und macht Jod frei:

$$Cl_2 + 2\,KJ = 2\,KCl + J_2.$$

Um die Reaction deutlich hervortreten zu lassen, setzt man Stärkelösung hinzu, welche durch das ausgeschiedene Jod blau gefärbt wird (siehe § 1404, Nr. 3).

Ein mit Cadmiumjodid und Stärkelösung getränkter Papierstreifen (ozonoskopisches Papier) bläut sich daher, wenn man ihn der Einwirkung von Chlor aussetzt.

Ist das Chlor im Ueberschusse im Verhältniss zu Jod zugegen, so bildet sich Chlorjod JCl_3 oder, bei Gegenwart von Wasser, Jodsäure:

$$J_2 + 3\,Cl_2 = 2\,JCl_3,$$
$$J_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O = 2\,HJO_3 + 10\,HCl.$$

3*. Die Alkali- und Erdalkalihydrate werden in der Kälte in fester Form sowie auch in kalter verdünnter Lösung durch Chlor in Gemenge von Hypochlorit und Chlorid, in der Wärme in fester Form sowie auch in warmer concentrirter Lösung in Gemenge von Chlorat und Chlorid übergeführt, z. B.:

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O, \text{ und}$$
$$6\,NaOH + 3\,Cl_2 = NaClO_3 + 5\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Mit Wasserstoffsuperoxyd und einem Alkalihydrat geht das Chlor in Alkalichlorid über:

$$Cl_2 + H_2O_2 + 2\,KOH = 2\,KCl + 2\,H_2O + O_2.$$

4. Die Arsenite der Alkalien werden durch Chlor in Gegenwart von Wasser in Arsenate umgewandelt:

$$K_3AsO_3 + H_2O + Cl_2 = KH_2AsO_4 + 2\,KCl.$$

5. Ferrosalze werden durch Chlor in Ferrisalze übergeführt:

$$3\,Fe_2(SO_4)_2 + 3\,Cl_2 = 2\,Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6.$$

Um diese Reaction deutlich erkennbar zu machen, bedient man sich einer frisch bereiteten Lösung von reinem (nicht Oxyd enthaltendem) Ferrosulfat oder Ferro-Ammoniumsulfat, welcher man Kaliumsulfocyanid zugesetzt hat: das Chlor färbt in Folge der Bildung von Ferrisulfocyanid[1]) die ursprünglich farblose Lösung roth.

6. Indigolösung erleidet durch Chlor Entfärbung[2]); es wird

---

[1]) Die Herstellung einer von Ferriverbindungen ganz freien Ferrolösung, d. h. einer Lösung, welche sich nicht schon an sich mit Kaliumsulfocyanid roth färbt, ist ausnehmend schwer und fast unmöglich.

[2]) Richtiger müsste man sagen: eine relative Entfärbung; denn auch Isatin besitzt ein starkes Färbungsvermögen (siehe § 570, Seite 446, Fussnote 3).

oxydirt und in Isatin (sowie auch in Chlorisatin) umgewandelt:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 2\,C_8H_5NO_2 + 4\,HCl.$$

Die Isatinlösung ist gelb.

7. Chlor färbt die schwefelsaure Lösung von Diphenylamin[1]) intensiv blau.

8. Silbernitrat erzeugt in Chlorwasser einen Niederschlag von Silberchlorid unter gleichzeitiger Bildung von löslichem Silberchlorat:

$$3\,Cl_2 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgCl + AgClO_3 + 6\,HNO_3.$$

Eigenschaften des Broms[2]).

1403. 1*. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Brom eine dunkelbraune Flüssigkeit (das einzige flüssige Element ausser Quecksilber) von grosser Dichte (sp. G. = 3) und dem Siedepunkt + 63°. In Folge seiner grossen Flüchtigkeit stösst es schon bei gewöhnlicher Temperatur rothbraune Dämpfe von eigenartigem, dem des Chlors ähnlichem Geruche aus, welche, wie das Chlor, die Athmungsorgane angreifen.

Das Brom ist in Wasser löslich; die kalt gesättigte wässrige Lösung (Bromwasser) enthält ungefähr 3%. Beim Abkühlen dieser wässrigen Bromlösung auf + 3° scheidet sich das rothe krystallinische Hydrat $Br_2 + 10\,H_2O$ aus. Bromide erhöhen die Löslichkeit des Broms sehr erheblich. Gegen kalte concentrirte Salzsäure zeigt das Brom eine etwa viermal grössere Löslichkeit als gegen Wasser.

Unter dem Einflusse des Lichtes zerlegt auch Brom das Wasser, jedoch viel langsamer als das Chlor:

$$Br_2 + H_2O = 2\,HBr + O.$$

Daher ist das Brom in Gegenwart von Wasser aus denselben Gründen wie das Chlor — Sauerstoff *in statu nascendi* — noch ein ziemlich energisch wirkendes Oxydationsmittel zu nennen.

2*. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform — namentlich die letzteren beiden — sind für Brom bessere Lösungsmittel als Wasser; mit einer wässrigen Bromlösung geschüttelt, entziehen sie dieser das Brom und färben sich dabei, je nach der Concentration, gelb oder braun. Die ersteren werden hierbei langsam oxydirt bez. bromirt.

3*. Jodide werden durch Brom zerlegt wie durch Chlor:

$$Br_2 + CdJ_2 = CdBr_2 + J_2.$$

In Gegenwart von Stärke erhält man also eine Blaufärbung und Ozonoskop-Papier wird von Brom gebläut.

---

[1]) 1 mgr Diphenylamin in 10 cc Schwefelsäure gewöhnlicher Concentration. Diese Reaction kommt einer grossen Anzahl oxydirender Stoffe, z. B. der unterchlorigen Säure, der Chlorsäure, der salpetrigen Säure etc., gemeinsam zu.

H. Hager (*Ch. Centrbl.* [3] **16** (1885), 588) wendet eine Mischung von 1 Vol. alkohol. Lösung von Diphenylamin (1 : 30) mit 5 Vol. conc. Schwefelsäure an, auf welche er vorsichtig die zu prüfende Lösung schichtet.

[2]) Vergl. die analogen Reactionen des Chlors, § 1402.

4. Gegen Alkali- sowie Alkalierdhydrate verhält sich Brom analog dem Chlor.

Alkalisches Wasserstoffsuperoxyd führt das Brom in Alkalibromid über (vergl. § 1402, Nr. 3):

$$Br_2 + H_2O_2 + 2\,KOH = 2\,KBr + 2\,H_2O + O_2.$$

5. Brom führt bei Gegenwart von Wasser die Alkaliarsenite in Arsenate über.

6. Brom verwandelt Ferroverbindungen in Ferriverbindungen und färbt daher ein Lösungsgemisch von Ferrosalzen und Kaliumsulfocyanid roth.

7. Brom entfärbt Indigolösung unter Bildung von Isatin (vergl. § 1402, Nr. 6).

8. Brom färbt die schwefelsaure Lösung von Diphenylamin blau.

9. Silbernitrat giebt mit Brom einen Niederschlag von Silberbromid und Silberbromat, welche beide in Ammoniak löslich sind.

Eigenschaften des Jods[1]).

1404. 1*. Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester, jedoch weicher, zerreiblicher, meist in Blättchen krystallisirender Körper von schwarzer Farbe und halbmetallischem Glanze (sp. G. etwa 5); sein Geruch ist eigenartig, dem des Chlors ähnlich, doch nicht so erstickend.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei Erwärmung, giebt Jod — ohne vorher zu schmelzen — schön violette Dämpfe.

2*. Wasser löst nur wenig Jod; die kalt gesättigte wässrige Lösung (Jodwasser) enthält im Liter nur 0,18 gr. Diese Lösung ist braun und zersetzt sich nur äusserst langsam unter Bildung von Jodwasserstoff. In Jodiden sowie auch in Jodwasserstoff ist Jod erheblich löslicher und die Farbe derartiger sehr verdünnter Lösungen neigt mehr nach Gelb.

Alkohol und Aether lösen Jod in erheblicher Menge; die Farbe der Lösungen ist braun.

Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen Jod und färben sich dabei rothviolett oder rosa, je nach der Concentration der Lösung. Diese Reagentien entziehen das Jod seiner wässrigen Lösung.

3*. Stärkelösung[2]) giebt in der Kälte mit wässriger Jodlösung eine intensiv blaue Färbung. Die Färbung verschwindet in der Wärme und erscheint beim Erkalten wieder, wenn die Einwirkung der Wärme nicht zu lange Zeit gedauert hatte.

Jodwasser giebt die Reaction mit Stärke viel schärfer, wenn eine

[1]) Vergl. §§ 1402 und 1403.

[2]) Die Stärkelösung muss frisch bereitet oder durch ein wirksames Mittel conservirt sein und vollkommen klar erscheinen. Im strengen Sinne des Wortes handelt es sich nicht um eine Lösung von gewöhnlicher Stärke, sondern um einen sehr verdünnten Kleister (siehe hierüber § 1414).

Spur Alkalijodid, namentlich Kaliumjodid, vorhanden ist[1]). Auch andere Salze, wie Sulfate, sind ihr förderlich.

4. Alkali- sowie Alkalierdhydrate liefern mit Jod stets ein Gemenge von Jodat[2]) und Jodid:

$$3\,J_2 + 6\,KOH = KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2O.$$

Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung reagirt auf Jod in der Art, dass sich Jodid bildet und Sauerstoff entweicht (vergl. § 1403, Nr. 4)[3]):

$$J_2 + H_2O_2 + 2\,KOH = 2\,KJ + 2\,H_2O + O_2.$$

5. Alkaliarsenite werden bei Gegenwart von Monocarbonaten oder Bicarbonaten durch Jod in Arsenate übergeführt; dabei tritt Entfärbung der Jodlösung durch Bindung des freien Jods ein:

$$J_2 + K_3AsO_3 + 2\,KHCO_3 = K_3AsO_4 + 2\,KJ + H_2O + 2\,CO_2.$$

Ein Zusatz von Stärkelösung lässt, wie in allen ähnlichen Fällen, die Reaction deutlicher hervortreten.

6. Schwefelwasserstoff führt Jod in Jodwasserstoffsäure über; es scheidet sich dabei Schwefel ab:

$$J_2 + H_2S = 2\,HJ + S.$$

7. Schweflige Säure in kalter verdünnter Lösung giebt mit Jod Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure:

$$J_2 + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

8*. Natriumhyposulfit setzt sich mit Jod zu Jodwasserstoffsäure und Natriumtetrathionat um:

$$J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

9. Stannochlorid tritt mit Jod ebenfalls in Reaction und verwandelt es, in Gegenwart von Salzsäure, in Jodwasserstoffsäure:

$$2\,J_2 + Sn_2Cl_4 + 4\,HCl = 2\,SnCl_4 + 4\,HJ.$$

10. Silbernitrat erzeugt in Jodlösungen einen Niederschlag von Silberjodid und Silberjodat; letzteres ist weiss und in Ammoniak löslich; das Jodid ist blassgelb und in Ammoniak unlöslich (s. § 1435, Nr. 2):

$$3\,J_2 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3.$$

11. Mit einer Lösung von Kaliumchlorat erhitzt, tauscht Jod seine Stelle mit Chlor aus:

$$2\,KClO_3 + J_2 = 2\,KJO_3 + Cl_2.$$

12. Beim Erhitzen mit Chromsäure und Schwefelsäure wird Jod in Jodsäure, HJO_3, übergeführt. Ebenso bilden sich Jodsäure bez. Jodsäureanhydrid, J_2O_5, durch Erwärmen von Jod mit reiner, concentrirter, ca. 99 %iger Salpetersäure.

---

[1]) Meineke: *Ch.-Z.* **18** (1894), Nr. 10.

[2]) Intermediär entsteht höchst wahrscheinlich Hypojodit (vergl. § 1510).

[3]) Diese Reaction spricht für die intermediäre Hypojodit-Bildung.

Bestimmung des freien Chlors.

A. Durch Wägung.

1405. Durch Silbernitrat. Durch ein reducirend wirkendes Reagens (Ferrosulfat, ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd etc.) verwandelt man das Chlor in Chlorwasserstoffsäure oder in Chlorid, welche man alsdann mit Silbernitrat bestimmt (§ 1442).

Ist neben dem Chlor Chlorwasserstoffsäure vorhanden, was häufig vorkommt, so ist das Verfahren selbstverständlich nicht direct anwendbar (siehe Scheidungsverfahren, § 1482).

B. Durch Titrimetrie.

1406. Zur Bestimmung des freien Chlors bedient man sich vorzugsweise der Titrimetrie. Die Verfahren, welche diese Analysenmethode zulässt, sind einfacher und genauer als das eben angegebene Wägungsverfahren, und die folgenden, auf der oxydirenden Wirkung basirten, sind unabhängig von der Anwesenheit von Salzsäure oder Chloriden.

1407. I. **Durch Kaliumjodid**[1]) **und Natriumhyposulfit**[2]). Man bringt ein abgemessenes Volumen des Gasgemenges oder der Flüssigkeit, welche das zu bestimmende Chlor enthält[3]), oder auch das durch eine Reaction frei gemachte Chlor (vergl. die Bestimmung der Chromate, § 534, des disponiblen Sauerstoffes in den Manganioxyden, § 650, u. a.) mit einer Lösung von Kaliumjodid, welche frei von Jodat ist, in Berührung; das Reagens muss im Ueberschusse vorhanden sein. Das ausgeschiedene Jod wird dann durch eine titrirte Lösung von Natriumhyposulfit bestimmt (siehe über Jodometrie §§ 1413 ff.).

1408. II. **Durch Kaliumarsenit und Jod**[4]). Man fängt das Chlor in einer Lösung auf, welche ein abgemessenes Volumen einer titrirten Lösung von Kaliumarsenit enthält, und titrirt den Ueberschuss desselben durch eine Jodlösung zurück (siehe über Jodometrie §§ 1413 ff.).

1408a. III. **Durch Ferrosalze.** Man lässt das Chlor mit einem abgemessenen Volumen einer titrirten Lösung von Ferrochlorid oder Ferrosulfat in Reaction treten und bestimmt den Ueberschuss des Ferrosalzes durch Zurücktitriren mit Permanganat (§ 596) oder Kaliumchromat (§ 594).

Dieses Verfahren ist weniger empfehlenswerth als die vorigen und kommt praktisch nur zur Anwendung, wenn das Chlor gelöst ist.

Bei diesem Versuche kann man das Ferro-Ammonium-Sulfat (Mohrsches Salz) als Absorptionsmittel für das Chlor nicht verwenden, weil das

---

[1]) Bunsen: *Ann.* **86** (1853), 265.

[2]) H. Schwarz: *Nachträge zur prakt. Anltg. zu Maassanalysen* (1853), S. 22.

[3]) Wenn man eine Chlorlösung mit einer Pipette abmisst, muss man zwischen dieser und dem Mund ein Rohr mit Stücken von Alkalihydrat, Natronkalk oder Natriumhyposulfit einschalten, damit man nicht das in kleiner Menge stets abdunstende Chlor einathmet.

[4]) C. Friedheim: *Z. anorg. Ch.* **4** (1893), 145.

in ihm enthaltene Ammoniumsalz unter Abgabe von Stickstoff ebenfalls mit Chlor in Reaction treten und das Resultat daher beeinflussen kann.

1409. IV. **Durch Stannochlorid.** An Stelle der Ferrosalze bei dem soeben beschriebenen Verfahren kann man auch eine titrirte Lösung von Stannochlorid anwenden; Vortheile würde dieses Mittel jedoch nicht bieten, zumal es an der Luft noch weniger beständig ist als jene.

Bestimmung des freien Broms.

A. Durch Wägung.

1410. **Durch Silbernitrat.** Man bringt das Brom in eine mit einem reinen Alkalihydrate versetzte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd; es wird dadurch in Bromid übergeführt, welches nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat bestimmt werden kann.

B. Durch Titrimetrie.

1411. Zur titrimetrischen Bestimmung des Broms sind alle die Verfahren, welche wir als zur Bestimmung des Chlors geeignet kennen gelernt haben, besonders die Verfahren mit Kaliumjodid und Natriumhyposulfit (§ 1407) oder mit Kaliumarsenit und Jod (§ 1408) anzuwenden. Diese Verfahren sind einfacher als diejenigen durch Wägung.

Bestimmung des freien Jods.

A. Durch Wägung.

1412. **Durch Silbernitrat.** Man verfährt zunächst wie bei der Bestimmung des Broms, d. h. man führt das freie Jod durch eine alkalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in eine Jodidverbindung über und bestimmt diese entweder durch Silbernitrat oder nach einem der anderen, weiter unten (§§ 1470 ff.) angegebenen Verfahren[1]).

B. Durch Titrimetrie.

1413. Unter allen bekannten Elementen ist wohl keines, welches titrimetrisch mit so grosser Schärfe und mit so grosser Sicherheit bestimmt werden kann, wie das freie Jod. Diesen Vorzug verdankt es der Fähigkeit, einerseits mit mehreren als Indicatoren dienenden Stoffen Verbindungen von höchst intensiver Färbung zu bilden, andererseits mit einer Anzahl von Reagentien sich glatt umzusetzen.

Die Bestimmung des freien Jods bildet ein sehr wichtiges Capitel der Titrimetrie, nämlich die „Jodometrie", welche hier ausführlicher beschrieben werden soll.

[1]) Es wäre zu versuchen, ob nicht die Gewichtsbestimmung des freien Jods ohne seine Ueberführung in Jodid, direct durch Fällung mittels Silbernitrat zu bewerkstelligen ist. Das sich bildende Silberjodat würde beim Glühen zu Silberjodid reducirt werden. (De Koninck.)

Jodometrie.

Die Jodometrie im Allgemeinen umfasst die Gesammtheit aller jener Verfahren, welche zum Zwecke haben, durch geeignete Reagentien und Operationen einen zu bestimmenden Körper in eine bestimmte Beziehung zu freiem Jod zu bringen und die Menge desselben, welche durch die Reaction entweder verbraucht oder erzeugt wurde, auf titrimetrischem Wege zu ermitteln.

Wenn man zu einer Stannolösung eine titrirte Jodlösung fliessen lässt, bis ein sehr geringer Jodüberschuss durch die Entstehung von Jodstärke angezeigt wird (§ 1145), so ist die verbrauchte Menge der Jodlösung unmittelbar ein Maass für die vorhanden gewesene Menge der Stannoverbindung.

Chromate lassen sich bestimmen, indem man auf sie Kaliumjodid und Schwefelsäure einwirken lässt und das durch die Reaction frei gewordene Jod mit Natriumhyposulfit titrirt (§ 531).

Chromate können aber auch in der Art bestimmt werden, dass man sie durch Kochen mit Salzsäure zu Chromisalz reducirt, das entweichende Chlor in Kaliumjodid auffängt und das frei gemachte Jod titrirt (§ 534), oder in der Art, dass man das Chlor in einem Ueberschusse von Alkaliarsenit auffängt und den Ueberschuss des Arsenits durch Jod zurücktitrirt (§ 535).

Diese beiden letzteren Verfahren bezeichnet man auch als chlorometrische Verfahren.

Auf lösliche Chloride, Bromide, Jodide wirkt frisch gefälltes Silberchromat in der Art ein, dass sich unlösliches Silberhalogenid abscheidet und das ursprünglich mit dem Halogene verbundene Metall in lösliches Chromat übergeht; wenn man letzteres jodometrisch bestimmt, so erfährt man die Menge des vorhanden gewesenen Halogenides.

Alle diese und ähnliche Verfahren sind nur Beispiele für mancherlei Formen der jodometrischen Methode, welche in ihren ersten Anfängen auf Dupasquier[1]) zurückzuführen ist, von Bunsen[2]) verallgemeinert und später von vielen Chemikern auf die Bestimmung der verschiedensten Körper angewandt worden ist.

Wir haben schon vielfach Gelegenheit gehabt und werden sie auch noch weiter haben, bei den einzelnen Elementen sowohl die Verfahren, welche die jodometrische Bestimmung vorbereiten, als auch die Ausführung der Bestimmung kennen zu lernen. In Rücksicht auf die Wichtigkeit des Gegenstandes halten wir es aber für angemessen, an dieser Stelle die wichtigsten jodometrischen Indicatoren und Reagentien, sowie deren Anwendung eingehend und im Zusammenhange zu besprechen.

---

[1]) Nach Mohr-Classen: *Titrirmethode*, 7. Aufl. (1896), S. 312.
[2]) *Ann.* **86** (1853), 269.

Jodometrische Indicatoren[1]).

1414. I. **Die Stärke**[2]). Der bei der titrimetrischen Bestimmung des freien Jods im Allgemeinen bevorzugte Indicator ist die Stärke: sie vereinigt sich mit freiem Jod zu intensiv und prachtvoll blau gefärbter Jodstärke. Ueber die Natur dieser Verbindung gehen die Ansichten weit aus einander; seit Jahrzehnten haben sich an die Erörterungen hierüber lebhafte Controversen geknüpft. Da sie nicht in das Gebiet der analytischen Chemie gehören, können wir uns mit dem kurzen Hinweise begnügen, dass die Jodstärke von der einen Seite als ein mechanisches Gemisch, von der anderen als eine chemische Verbindung nach festen Verhältnissen angesehen wird; vielleicht liegt die Wahrheit in der Mitte und ist die Jodstärke als eine colloidale Verbindung zu betrachten.

Aus einer neutralen oder sauren Flüssigkeit, welche viel freies Jod enthält, scheidet sich die Jodstärke als grobflockiger Niederschlag ab, welcher in Säuren und Salzlösungen fast unlöslich ist. Soll das in ihm enthaltene Jod in Jodid übergeführt werden, so muss es mit dem anzuwendenden Reagens heftig geschüttelt werden. Ist aber die Menge des vorhandenen Jods sehr gering, so scheidet sich die Jodstärke in so feiner Vertheilung aus, dass sie sich wie eine Lösung verhält: erst nach langem, ruhigem Stehen setzt sich — jedoch nicht immer — ein Niederschlag ab, während die Flüssigkeit farblos wird[3]). In dieser vielleicht colloidalen[4]) Form ist sie den jodidbildenden Reagentien leicht zugänglich. Es gilt daher bei der Bestimmung des Jods als Regel, erst dann die Stärke zuzusetzen, wenn die vom freien Jod herrührende gelbe Farbe der Flüssigkeit ganz hell geworden ist.

Die Stärke wird in Form eines so dünnen Kleisters angewandt, dass er dem unbewaffneten Auge als Lösung erscheint. Dass eine solche Flüssigkeit, wenn sie ausschliesslich mit Hülfe von Wasser zubereitet ist, keine oder fast keine Stärke gelöst enthält, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man sie durch dichtes Papier oder durch Asbest filtrirt: das Filtrat färbt sich nicht etwa schön blau, sondern schmutzig rothviolett. Diese Färbungen werden vermuthlich durch dextrinartige Verbindungen, welche in keiner Stärke fehlen und in Wasser löslich sind, und durch einige gallertartig aufgequollene Stärkekörnchen, welche sich durch das Filter nicht vollständig zurückhalten lassen, verursacht. Die Filtration

[1]) Die Anwendung eines Indicators ist nicht unbedingt nöthig; die Farbe des gelösten Jods kann genügen, um das Ende der Reaction zu erkennen. Da die Anwendung der nachstehend beschriebenen Indicatoren eine noch genauere Erkennung der Reactionsbeendigung ermöglicht, werden dieselben auch sehr viel benutzt.

[2]) Die Stärke wurde zur Auffindung des Jods zuerst von Strohmeyer, Professor in Göttingen, angewandt (nach Accum: *A pract. Treatise on the use and application of chem. tests*, 2. Aufl. (1818), S. 287).

[3]) Dieses Verhalten ist dem des Berliner Blau analog.

[4]) Durch Zusatz von ziemlich viel Kochsalz kann das Jod aus solchen verdünnten Lösungen gefällt werden.

verlangsamt sich ausserdem nach so kurzer Zeit, dass man schon deshalb die Stärke nicht als im gelösten Zustande befindlich ansehen kann.

Wenn wir trotzdem häufig den Ausdruck Stärkelösung gebrauchen, so geschieht das, weil mit dem ebenfalls häufig gebrauchten Ausdrucke Stärkekleister nach dem Sprachgebrauche der Begriff einer zähflüssigen, fadenziehenden, mehr oder weniger klebrigen Masse verbunden ist; gerade diese Eigenschaft soll die Stärkeflüssigkeit für unseren Zweck nicht haben.

Ein als Indicator dienendes Stärkepräparat von genügender Dünnflüssigkeit und Durchsichtigkeit lässt sich nach verschiedenen Vorschriften bereiten[1]). Wir empfehlen das folgende Verfahren[2]). Man verreibt $^1/_2$ gr Stärke mit ganz wenig kaltem Wasser zu einem dünnflüssigen Brei und giesst diesen, mit etwas kaltem Wasser nachspülend, in $^1/_2$ Liter siedendes Wasser; man lässt noch einmal aufkochen, dann erkalten und abklären[3]); es scheidet sich ein voluminöser Bodensatz ab, von welchem sich die Stärkeflüssigkeit nach einigen Stunden klar abgiessen lässt.

Beim Eingiessen des kalten Stärkebreis in das siedende Wasser muss man dafür. Sorge tragen, dass es mit den heissen Gefässwänden nicht in Berührung kommt; an diesen Stellen würde sich ein dicker Kleister abscheiden, welcher sich in der Flüssigkeit nicht vertheilen lässt. Ist das heisse Wasser in einer Kochflasche enthalten, so bedient man sich daher eines weiten Trichters, welchen man unmittelbar vorher auf die Flasche gesetzt hat und welcher daher noch nicht mit heissem, condensirtem Wasser beschlagen ist. Von einer so zubereiteten Stärkelösung gebraucht man zu jedem Versuche etwa 3 bis 5 cc.

Im Allgemeinen ist die Haltbarkeit einer rein wässrigen Stärkelösung nicht besonders gross[4]): nach einiger Zeit pflegt sie mit Jod nicht mehr blaue, sondern violette, und nach sehr langem Stehen braune Farbentöne zu geben. Eine Lösung, welche nicht mehr rein blau färbt, ist zu verwerfen. Als Conservirungsmittel hat man Zusätze von Salicylsäure, Natriumchlorid, Calciumchlorid, ganz besonders aber Zinkchlorid (Mohr)[5])

---

[1]) Am besten in einem engen Standcylinder.

[2]) Vergl. auch Schoene: *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 155.

[3]) Sehr bequem lässt sich jetzt die gewünschte Indicatorflüssigkeit durch Auflösen der käuflichen „löslichen Stärke" in siedendem Wasser (1 Th. „lösliche Stärke" + 100 Th. Wasser) erhalten. Für die Darstellung der „löslichen Stärke" existiren mehrere Vorschriften, z. B. von Zulkowski: *Wagn. Jahresb.* **1878**, 753; von Lintner: *J. prakt. Ch.* [2] **34** (1886), 381; von Wroblewski: *Ch.-Z.* **22** (1898), 375.

[4]) Schoene (l. cit.) giebt an, dass sich eine nach seiner Vorschrift bereitete Stärkelösung, wenn sie gegen Staub geschützt und kalt aufbewahrt wird, monatelang hält. Ich habe eine nach dem angegebenen Verfahren bereitete Lösung auch in heissen Sommern noch nach Wochen durchaus brauchbar gefunden. Man wird gut thun, wenn man eine vor längerer Zeit bereitete, einfache (wässrige) Stärkelösung benutzen will, sich zu vergewissern, dass dieselbe mit Kaliumjodid und einer Säure keine Blaufärbung giebt, welche De Koninck gelegentlich beobachtet hat und auf spontane Bildung von Ammoniumnitrit oder Wasserstoffsuperoxyd zurückführt.

[5]) Mohr-Classen: *Titrirmethode*, 7. Aufl. (1896), S. 303.

allein oder mit Zinkjodid[1]) vorgeschlagen. Nach Reinhardt[2]) erhält man eine klare Lösung, welche sich unzersetzt aufbewahren lässt, wenn man 5 gr fein gepulverte Stärke mit 50 cc Wasser anrührt, 25 cc Kalilauge (1 Th. festes Hydrat + 2 Th. Wasser) zufliessen lässt und das gelatinöse Gemisch mit 500 cc Wasser und 2 gr Kaliumjodid aufkocht. Bei Verwendung einer solchen Lösung, namentlich wenn das Jod durch Hyposulfit titrirt werden soll, darf man nicht versäumen, sie vor dem Gebrauche mit Salzsäure oder Schwefelsäure ganz schwach anzusäuern.

Es ist nicht gleichgültig für die Hervorrufung einer scharfen Reaction mit Jod, welche Stärkesorte man verwendet. Stärke, aus Körnerfrüchten (Weizen, Mais, Reis etc.) gewonnen, giebt zwar, solange Jod in genügender Menge vorhanden ist, schön blau gefärbte Jodstärke; mit abnehmender Jodmenge geht aber die Farbe in Violett, Rothbraun, Braun über, und diese Misstöne lassen die Endreaction nicht mehr mit der wünschenswerthen Sicherheit erkennen[3]).

Viel besser verhalten sich die aus Wurzelknollen oder Pflanzenmark gewonnenen Stärkesorten, also z. B. Kartoffelstärke, Arrow-Root u. ähnl.; sie sind fast immer brauchbar, wenn sich auch ganz zuletzt ein leiser violetter Farbenton zeigt.

Aus den Körnerfrucht-Stärken soll sich jedoch ebenfalls eine tadellos schöne Stärke gewinnen lassen, wenn man die Stärke in einem Alkalihydrat löst, die Lösung mit Essigsäure ansäuert und nun mit Alkohol fällt[4]).

Die Empfindlichkeit der Jodstärke-Reaction ist ausserordentlich gross: sie lässt freies Jod unter günstigen Bedingungen noch bei einer Verdünnung von etwa 1 : 3 330 000, d. h. in 100 cc Flüssigkeit noch 0,03 mgr Jod deutlich erkennen[5]); es genügen demnach etwa 0,2 cc einer $^1/_{1000}$ normalen Lösung eines mit Jod glatt reagirenden Reagens, z. B. Natriumhyposulfit oder Alkaliarsenit, um die letzten noch erkennbaren Spuren von Jod zum Verschwinden zu bringen.

1415. II. **Schwefelkohlenstoff oder Chloroform.** Diese beiden Verbindungen sind für freies Jod Indicatoren von ähnlicher Schärfe wie die Stärke. Sie sind gleichzeitig ausgezeichnete Lösungs- resp. Trennungsmittel für Jod und entziehen letzteres seinen Lösungen in wässrigen Lösungsmitteln; sie nehmen dabei eine intensiv violette oder, wenn die Jodmenge sehr gering ist, eine rosenrothe Farbe an. Man bewirkt diese Trennung des Jods aus seiner ursprünglichen Lösung durch Ausschütteln (siehe § 289): man schüttelt die in einem Scheidetrichter befindliche Jodlösung

[1]) Siehe A. Seyda: *Ch.-Z.* **22** (1898), 1086.

[2]) *Z. anal. Ch.* **25** (1886), 37.

[3]) Griessmann: *Ann.* **160** (1871), 40.

[4]) Béchamp: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 466.

[5]) Bei der jodometrischen Säurebestimmung (§ 361), bei welcher das Jod *in statu nascendi* auf die Stärke einwirkt, ist es sogar noch bei einer Verdünnung von 1 : 5 600 000 zu erkennen (Meineke: *Ch.-Z.* **18** (1894), Nr. 10).

mit dem Schwefelkohlenstoff oder dem Chloroform heftig durch und überlässt dann das Gemisch der Ruhe; der Schwefelkohlenstoff bez. das Chloroform mit dem aufgenommenen Jod trennt sich als untere Schicht von der anderen Flüssigkeit und wird durch den Hahn des Trichters abgelassen. Es gelingt nicht, namentlich nicht bei grösseren Jodmengen, durch einmaliges Ausschütteln das Jod seiner ursprünglichen Lösung vollständig zu entziehen: wendet man z. B. gleiche Volumina von dieser Lösung und von Schwefelkohlenstoff als neues Lösungsmittel an, so bleibt in der ursprünglichen Lösung $^1/_{400}$ des vorhandenen Jods zurück[1]); je grösser das Volumen der ursprünglichen Lösung im Verhältnisse zu dem angewandten Volumen des neuen Lösungsmittels ist, um so grösser ist demnach die Menge des zurückgehaltenen Jods. Man muss daher, um alles Jod in das neue Lösungsmittel überzuführen, das Ausschütteln mit demselben so oft wiederholen, bis es farblos bleibt.

Das in Schwefelkohlenstoff oder in Chloroform gelöste Jod kann direct titrimetrisch durch Schütteln mit der wässrigen Lösung des Reagens bestimmt werden, wobei das Verschwinden der Färbung die Endreaction anzeigt.

Die genannten Verbindungen finden verhältnissmässig selten Anwendung, wohl nur dann, wenn die ursprüngliche Jodlösung nicht direct titrirt werden kann, z. B. wenn in ihr das Jod durch ein Nitrit oder ein Ferrisalz in Freiheit gesetzt worden war.

Die jodometrischen Reagentien und ihre Anwendung.

1416. I. **Das Natriumhyposulfit (Natriumthiosulfat).** Die Reaction zwischen Jod und Hyposulfit findet ihren Ausdruck durch die Formel (vergl. § 1404, Nr. 8):

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Das krystallisirte Natriumhyposulfit hat die Zusammensetzung $Na_2S_2O_3$, $5\,H_2O$; sein M.-G. ist 247,64, sein N.-G. 247,64 gr.

Die Thatsache, dass die Hyposulfite durch Jod nicht, wie durch Chlor oder Brom, in Sulfate, sondern in Tetrathionate übergeführt werden, wurde von Fordos und Gélis[2]) aufgefunden. Zur titrimetrischen Bestimmung des Jods hat Schwarz[3]) das Natriumhyposulfit zuerst angewandt; dieses Verdienst des genannten Autors um den Ausbau der maassanalytischen Methode wird oft übersehen. Zwar nahm auch er anfangs an, dass das Reactionsproduct Sulfat sei, aber wenige Jahre später gründete er die Bestimmung des Jods durch Hyposulfit ausdrücklich auf die Ueberführung des letzteren in Tetrathionat[4]).

---

[1]) Dieses Theilungsgesetz wurde von Berthelot und Jungfleisch entdeckt: *C. r.* **69** (1869), 338.

[2]) *Ann. de ch. et de phys.* [3] **6** (1842), 484.

[3]) H. Schwarz: *Praktische Anleitung zu Maassanalysen* (Braunschweig 1850).

[4]) H. Schwarz: *Nachträge zur ersten Auflage der praktischen Anleitung zu Maassanalysen* (Braunschweig 1853), S. 22.

Mit Ausnahme etwa der Fälle, in denen die Jodflüssigkeit Jodate oder Chlorate oder die entsprechenden Bromverbindungen oder Chromate oder überhaupt Verbindungen enthält, welche unter der Einwirkung einer Säure aus Kaliumjodid Jod frei machen, ist es gleichgültig, ob die zu titrirende Jodlösung neutral oder sauer ist, vorausgesetzt, dass man die Hyposulfitlösung unter Umrühren in die Jodlösung fliessen lässt: das Hyposulfit wird alsdann sofort von dem Jod in Beschlag genommen und der Einwirkung der gleichzeitig hinzu gelangenden Säure entzogen. Bei der umgekehrten Titration dagegen, welche Anwendung finden könnte, um z. B. einen erheblichen Hyposulfitüberschuss durch Jod zurückzutitriren, muss die Lösung des letzteren neutral sein. Denn eine Säure, welche mit der Jodlösung in die Hyposulfitflüssigkeit gelangt, würde bei andauernder Einwirkung eine Spaltung des Hyposulfits veranlassen:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + S + SO_2 + H_2O,$$

und das entstandene Schwefligsäureanhydrid würde mit Jod in dem Sinne

$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ$$

reagiren (siehe § 1420). Das gespaltene Hyposulfit würde also das Doppelte von der Jodmenge, welche bei normalem Verlaufe der Reaction wirksam wird, in Anspruch nehmen.

Gelangt durch die Hyposulfitlösung eine alkalisch wirkende Verbindung in die Jodflüssigkeit, so dass diese selbst alkalisch wird, so nimmt die Titrirung einen durchaus unregelmässigen Verlauf. Die Veranlassung ist vielleicht, dass Jod mit diesen alkalischen Verbindungen zunächst Hypojodit und erst nach längerem Verlaufe Jodat bildet:

1. $$2\,KOH + J_2 = KJO + KJ + H_2O,$$
2. $$(KJO + KJ) + 4KOH + 2\,J_2 = KJO_3 + 5\,KJ + 2\,H_2O.$$

Da nun das in 1 entstandene Hypojodit das Hyposulfit nicht zu Tetrathionat, sondern zu Sulfat oxydirt:

$$4\,KJO + Na_2S_2O_3 + 2\,KOH = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 4\,KJ + H_2O,$$

so ist klar, dass man bei Anwesenheit von Alkalihydrat zu wenig Hyposulfit verbrauchen muss. Versucht man den Fehler zu verbessern, indem man nach beendigter Titration die Flüssigkeit ansäuert, so wird man zwar eine nachträgliche Jodausscheidung erhalten, aber nur so viel, als dem inzwischen entstandenen Jodate entspricht:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 3\,J_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O;$$

denn das Hypojodit war schon vorher unter der Einwirkung des Hyposulfites zu Jodid reducirt worden[1]).

---

[1]) Vergl. über die Einwirkung von Hydraten und Carbonaten der Alkalien auf Jod: Schoenbein: *J. prakt. Ch.* **84** (1861), 385; Lenssen und Löwenthal: das. **86** (1862), 216; Topf: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 137 ff. Namentlich letztere Abhandlung („Jodometrische Studien"), welche auch als Sonderabdruck erschienen ist, ist für die Jodometrie von grosser Wichtigkeit.

Die anzuwendende titrirte Lösung des Natriumhyposulfits darf daher keine Hydrate oder Carbonate der Alkalien oder des Ammoniums enthalten, es sei denn, dass die Jodflüssigkeit so viel freie Säure enthält, dass sie auch nach Beendigung der Titration noch deutlich sauer reagirt.

1417. Ausführung der titrimetrischen Jodbestimmung durch Natriumhyposulfit. Man lässt die titrirte Hyposulfitlösung unter tüchtigem Umrühren in die neutrale oder, sicherer[1]), saure Jodflüssigkeit einlaufen, bis die gelbe Farbe fast verschwunden ist; dann setzt man 3 bis 5 cc einer klaren 0,1procentigen Stärkelösung hinzu, welche sofort deutliche Blaufärbung hervorruft, lässt nun die Hyposulfitlösung in Tropfen oder in Bruchtheilen von Tropfen hinzutreten, bis soeben jede Spur von Blaufärbung verschwunden ist, und liest das verbrauchte Volumen Hyposulfitlösung ab.

Angenommen, man habe eine $^1/_{10}$ normale Hyposulfitlösung angewandt und die Endreaction sei durch einen Tropfen = 0,03 cc hervorgerufen, so kann um höchstens etwas weniger als 0,03 cc = 0,74 mgr Hyposulfit, entsprechend 0,38 mgr Jod, zu viel verbraucht worden sein. Um auch diesen Fehler auf eine noch geringere Grösse zurückzuführen, titrirt man den kleinen Ueberschuss mit einer sehr verdünnten (etwa $^1/_{50}$- oder $^1/_{100}$ normalen) Jodhülfslösung, welche auf die Hyposulfitlösung gestellt ist, zurück, bis soeben die Jodstärkereaction auftritt.

1418. Bereitung der titrirten Hyposulfitlösung. Das im Handel vorkommende krystallisirte Natriumhyposulfit pflegt, abgesehen von einem wechselnden, mechanisch anhaftendem Wassergehalte, sehr rein zu sein. Zu seiner Prüfung[2]) genügt es, festzustellen, dass eine kalte Lösung des Salzes durch Phenolphtaleïn nicht geröthet wird (Carbonat) und dass die Lösung, nachdem das Salz durch Jod in Tetrathionat übergeführt ist, auf Zusatz von Baryumchlorid nicht getrübt wird (Sulfit oder Sulfat). Ein von mechanisch anhaftendem Wasser freies Präparat erhält man durch Verreiben des käuflichen Salzes mit Alkohol, Sammeln auf einem Filter, Auswaschen mit Alkohol und Trocknen an einem kühlen, der directen Sonnenbestrahlung nicht ausgesetzten Platze[3]).

Wenn es auch nach diesem Verfahren möglich ist, ein Salz von normaler Zusammensetzung zu erhalten, welches, trocken aufbewahrt, als Urmaass für jodometrische Lösungen dienen kann, so bietet es doch im Allgemeinen nur einen sehr geringen Vortheil, es zur Bereitung einer titrirten Lösung nach der directen Methode zu benutzen, weil nicht die genügende Gewähr vorhanden ist, dass die Lösung bei häufigem Gebrauche ihren Titer unverändert behält. Mit Recht giebt man daher der experi-

[1]) Es ist sicherer, die zu titrirende Jodlösung anzusäuern, weil das käufliche Natriumhyposulfit bisweilen geringe Mengen von Carbonat enthält (siehe § 1418).

[2]) Krauch: *Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit*, 3. Aufl. (1896), S. 292.

[3]) Meineke: *Ch.-Z.* **18** (1894), 33.

mentellen Methode, bei welcher man das käufliche, als rein befundene Salz benutzen kann, den Vorzug.

Man verfährt in der Art, dass man das der gewünschten Concentration annähernd entsprechende Normalgewicht des käuflichen Salzes in ausgekochtem, wieder erkaltetem Wasser auflöst und die Lösung auf das beabsichtigte Volumen bringt; für eine $^1/_{10}$ normale Lösung wird man also aus etwa 25 gr des Salzes 1 Liter Flüssigkeit herstellen.

1418a. Titerstellung durch Jod. Zur Bestimmung des Titers ist fast nur das eine Verfahren in Gebrauch, nach welchem man die zu titrirende Flüssigkeit in die eventuell angesäuerte Lösung eines bekannten Gewichtes von Jod, unter beständigem Umrühren oder Umschwenken, einfliessen lässt, bis deren gelbe Farbe beinahe verschwunden ist, sodann Stärkelösung zusetzt und nun mit dem Zufliessenlassen der Hyposulfitlösung bis zur Entfärbung der entstandenen Jodstärke fortfährt. Einen eventuellen kleinen Ueberschuss von Hyposulfit kann man schliesslich mit einer verdünnten Jodlösung, deren Werthbeziehung zur Hyposulfitlösung man durch einen besonderen Versuch ermittelt hat, zurücktitriren.

Um eine bekannte Menge Jod zu erhalten, stehen uns verschiedene Mittel zur Verfügung.

1tes Mittel: Reines Jod[1]). (At.-G. = 126,54; N.-G. = 126,54 gr.) Man füllt in ein etwa 1 cm weites und 4 cm hohes Wägegläschen mit gut eingeschliffenem Stopfen so viel reines Jod, als ungefähr 50 cc der Hyposulfitlösung entspricht (für eine $^1/_{10}$ normale Lösung 0,63 gr) und tarirt das Ganze genau; dann entleert man den Inhalt des Gläschens in ein nicht zu weithalsiges Kölbchen von etwa 300 cc Inhalt, welches mit einer sehr concentrirten Lösung von jodatfreiem[2]) Kaliumjodid (für die bezeichnete Jodmenge 1 gr Kaliumjodid in 1 bis 2 cc Wasser) beschickt ist, und bringt das Wägegläschen abermals auf die Waage; die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Tara ist das Gewicht des für den Versuch bestimmten Jods. Nachdem man sich überzeugt hat, dass alles Jod gelöst ist, verdünnt man auf 100 bis 150 cc, setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu und lässt die zu bestimmende Hyposulfitlösung in der oben angegebenen Weise zufliessen.

Ist man der Reinheit des zu Gebote stehenden Jods nicht ganz sicher, so kann man die für eine Titrirung ausreichende Menge reinen Jods leicht in folgender Weise herstellen. Von drei Uhrgläsern, *A*, *B*

[1]) Ueber die Bereitung von reinem Jod siehe: J. S. Stas: *Unters. ü. d. Gesetze der chemischen Proportionen*, Deutsche Ausg. von Dr. Aronstein (Leipzig 1867), S. 137; Meineke: *Ch.-Z.* **16** (1892), 1219 u. 1230. Ueber Hygroskopicität und Trocknen des Jods, sowie Bestimmung des Wassergehaltes: Meineke: *Ch.-Z.* **16** (1892), 1126 u. 1149. — Das für analytische Zwecke bestimmte Jod muss gut gegen Staub geschützt aufbewahrt werden, am besten in einem Glase mit gut eingeschliffenem Glasstopfen und ausserdem unter einer Glocke.

[2]) Jodat würde mit dem Jodide unter der Einwirkung einer Säure Jod ausscheiden: $KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,J_2 + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O$.

und *C*, deren Ränder genau horizontal abgeschliffen sind und auf einander passen, werden zwei, z. B. *A* und *B*, von einer Klammer zusammengehalten (Fig. 200), genau tarirt. Nun verreibt man käufliches Jod („Jodum resublimatum" des Handels) mit $^1/_4$ oder $^1/_5$ seines Gewichtes Kaliumjodid, bringt die Mischung auf das dritte Uhrglas *C* und erhitzt sehr mässig auf einer Asbest- oder Metallplatte, bis die anhaftende Feuchtigkeit entwichen ist und lebhaftes Auftreten von Joddämpfen beginnt. Nun bedeckt man *C* mit *A*, bis sich auf letzterem eine genügende Menge von Jod condensirt hat, hebt das Uhrglas *A* ab, entfernt von ihm durch leises und vorsichtiges Schwenken an der Luft die nicht condensirten Joddämpfe, bedeckt es mit *B*, schiebt die Klammer über und bringt das Ganze von Neuem auf die Waage. Die Differenz zwischen beiden Tarirungen giebt das Gewicht reinen Jods[1]). Um das Jod zu lösen, legt man das Uhrglas mit dem Jod auf den Boden eines Becherglases und behandelt es mit concentrirter Lösung von Kaliumjodid.

Fig. 200.

Die Anwendung einer in Vorrath gehaltenen titrirten Jodlösung ist wegen der Unsicherheit hinsichtlich dauernder Titerrichtigkeit nicht besonders zu empfehlen[2]). Hat man jedoch eine solche Lösung, deren Titer man mit Sicherheit genau kennt, vorräthig, so kann man, vorausgesetzt, dass sie keine freie Säure enthält, die Hyposulfitlösung direct titriren, d. h. in ein abgemessenes Volumen der letzteren die Jodlösung bis zum Auftreten der Jodstärkereaction einfliessen lassen. Das umgekehrte, vorher beschriebene Verfahren verdient indessen den Vorzug, schon aus dem Grunde, weil man an der Abnahme der Intensität der Färbung, sei es der Jodlösung selbst, sei es der Jodstärke, die Endreaction herannahen sieht.

Wir machen noch auf die Beobachtung von R. Fresenius aufmerksam, dass Jod, wenn seine Lösung in Flaschen aus leicht zersetzbarem Glase aufbewahrt wird, zum Theil in Jodat umgewandelt werden kann. Eine solche jodathaltige Lösung muss vor dem Gebrauche angesäuert werden.

2^tes^ Mittel: Jodate[3]). Kaliumjodat[4]) und Kaliumbijodat[5]) werden

---

[1]) Durch das angegebene Verfahren wird das Jod von Chlor und Brom, aber nicht von Cyan gereinigt. Ueber Auffindung und Bestimmung von Cyanjod vergl. Meineke: *Z. anorg. Ch.* **2** (1892), 165.

[2]) Nach Winkler: *Praktische Uebungen in der Maassanalyse* (Freiberg 1888), S. 90 ist eine $^1/_{100}$normale Jodlösung recht haltbar. Auch reichliche Mengen von Kaliumjodid erhöhen die Haltbarkeit (Meineke).

[3]) Vergl. zur Gewinnung einer bestimmten Menge Jod aus Jodsäure und Antimoniooxyd das von Causse angegebene Verfahren (§ 1176, S. 167, Fussnote 4).

[4]) Vergl. Gröger: *Z. angew. Ch.* **1890**, 385.

[5]) von Than: *Mitth. d. K. Ungar. Naturw. Ges.* **1** (1860), 67; *Math. und naturw. B. aus Ungarn* **7** (1889), 295; Meineke: *Ch.-Z.* **19** (1895), 2. — Vergl. auch § 360.

durch ausreichende Mengen von Kaliumjodid und von Salzsäure oder Schwefelsäure glatt unter Abscheidung von freiem Jod zerlegt:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,J_2 + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O,$$
$$KH(JO_3)_2 + 10\,KJ + 11\,HCl = 6\,J_2 + 11\,KCl + 6\,H_2O.$$

Für KJO_3 ist M.-G. = 213,45 und N.-G. = 35,575 gr, für $KH(JO_3)_2$ M.-G. = 388,87 und N.-G. = 32,4058 gr. Die Gewichte, welche 50 cc einer $^1/_{10}$ normalen Hyposulfitlösung entsprechen, sind also 0,1778 gr KJO_3 und 0,1620 gr $KH(JO_3)_2$. Es ist leicht ersichtlich, dass ein kleiner Wägefehler die Richtigkeit der Titerstellung erheblich beeinflussen kann. Da die wässrigen Lösungen beider Verbindungen unbegrenzt haltbar sind, ist es daher empfehlenswerth, eine titrirte Lösung des einen oder des anderen Salzes, welche nach der directen Methode hergestellt wird, in Vorrath zu halten. Beide Salze sind in einer für diesen Zweck genügenden Reinheit käuflich. Für das Bijodat ist es unerlässlich, dass das Kaliumjodid erst unmittelbar vor dem Gebrauche zugesetzt wird, weil beide Verbindungen auch ohne Säurezusatz einen Theil des Jods ausscheiden.

Die zuzusetzende Menge Kaliumjodid muss mindestens die theoretisch berechnete sein; ist sie geringer, so bildet sich Hypojodit (vielleicht auch Jodit), welches, wie wir oben (§ 1416) gesehen haben, Hyposulfit zu Sulfat oxydirt[1]). Besser wird man zwei- bis dreimal mehr Kaliumjodid nehmen, um das ausgeschiedene Jod in Lösung zu halten.

Für den vorliegenden Zweck sind beide Salze gleich vortheilhaft zu verwenden. Das Bijodat hat den Vorzug, dass es vielseitiger auf seine Reinheit geprüft werden kann, und zwar einmal acidimetrisch:

$$KH(JO_3)_2 + KOH = 2\,KJO_3 + H_2O,$$

und ferner dadurch, dass es auf Zusatz von Kaliumjodid ohne Säure genau $^1/_{12}$ derjenigen Jodmenge ausscheidet, welche es auf Zusatz von Kaliumjodid mit Säure giebt:

$6\,KH(JO_3)_2 + 5\,KJ = 3\,J_2 + 11\,KJO_3 + 3\,H_2O$ (vgl. oben die zweite Formel).

Nach Gröger[2]) kann man eine Jodatlösung mit beliebigem Titer herstellen, indem man ein genau bekanntes Gewicht Jod mit so viel Kalilauge behandelt, dass die Flüssigkeit farblos wird, und dann auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Das zur Titerbestimmung entnommene Volumen scheidet seinen ganzen Jodinhalt, welchen man aus dem Gewichte des ursprünglich angewandten Jods genau kennt, auf Zusatz eines Säureüberschusses aus.

An Stelle der genannten Kaliumjodate ist auch das Baryumjodat, $Ba(JO_3)_2$, H_2O, empfohlen. In Folge seiner Schwerlöslichkeit, auch in verdünnten Säuren, lässt sich dieses Präparat mit leichter Mühe in grosser Reinheit darstellen. Andererseits erschwert gerade diese Schwerlöslichkeit seine Anwendung, weil sich aus dem Salze nur eine Lösung mit sehr

[1]) Ripper-Meineke: *Ch.-Z.* **19** (1895), 2.
[2]) L. cit.

schwachem Titer herstellen lässt. Diese Schwerlöslichkeit brauchte jedoch kein Grund für seine seltene Verwendung zu sein, denn es reagirt auch im festen Zustande regelmässig mit Kaliumjodid und einer Säure.

3tes Mittel: Alkalibromate[1]). Die Alkalibromate sind leicht rein darzustellen und krystallisiren wasserfrei; namentlich das Natriumsalz zeichnet sich durch schöne Krystallbildung aus. Mit einer Mineralsäure und Kaliumjodid behandelt, scheiden sie aus letzterem die dem Sauerstoffe ihres Säureradicals entsprechende Menge Jod ab:

$$NaBrO_3 + 6\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,J_2 + NaBr + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Für $NaBrO_3$ ist M.-G. = 150,64 und N.-G. = 25,107 gr, für $KBrO_3$ M.-G. = 166,67 und N.-G. = 27,778.

4tes Mittel: Kaliumchromate. Wir haben die Verwendung dieser Verbindungen bereits eingehend besprochen (§ 531 ff.). Ihr Nachtheil liegt in der Färbung des resultirenden Chromisalzes.

5tes Mittel: Kaliumpermanganat. Hat man eine Lösung von Permanganat in Vorrath, deren Titer man als Function von Calcium (siehe § 466) oder von Eisen (siehe § 597) kennt, so kann man auch diese zur Titerstellung von Hyposulfit benutzen:

$$K_2Mn_2O_8 + 10\,KJ + 14\,H_2SO_4 = 5\,J_2 + 12\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Die Vergleichung mit den Reactionsformeln zwischen Permanganat und Calciumoxyd bez. Eisen ergiebt, dass $T_J = 4{,}530 \times T_{CaO}$ bez. $= 2{,}265 \times T_{Fe}$ ist.

Die Titerstellung des Hyposulfites durch Kaliumpermanganat-Lösung geschieht in der Weise, dass man ein bestimmtes Volumen derselben in eine durch Schwefelsäure genügend angesäuerte Lösung von Kaliumjodid, welches in einem mässigen Ueberschusse vorhanden sein muss, einfliessen lässt und das ausgeschiedene Jod durch das Hyposulfit titrirt.

Von den verschiedenen Mitteln, Jod in bekannter Menge zu erhalten, glauben wir das Kaliumbijodat, besonders in Form titrirter Lösung, am meisten empfehlen zu können.

1418b. Titerstellung durch Baryumhyposulfit[2]). Das Baryumhyposulfit, BaS_2O_3, H_2O (M.-G. = 266,66, N.-G. = 266,66 gr), ist leicht durch Vermischen entsprechender Mengen einer Natriumhyposulfit- und einer Baryumchlorid-Lösung in Form eines fein krystallinischen Niederschlages zu erhalten, welcher nach dem Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft vollständig reines Salz darstellt. In Wasser suspendirt, reagirt es leicht mit Jod. Um nun den Titer einer Natriumhyposulfit-Lösung zu bestimmen, operirt man durch Vergleichung (§ 246, Bd. I, S. 227), indem man eine Jodlösung von unbekanntem Titer einerseits mit einem bekannten Volumen der zu titrirenden Natriumhyposulfit-Lösung, andererseits mit einer gewogenen, in Wasser suspendirten Menge Baryumhyposulfit reagiren lässt.

---

[1]) Kratschmer: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 546.

[2]) Plimpton und Charley: *J. ch. Soc.* **67** (1895), 315; Mutnianski: *Z. anal. Ch.* **36** (1897), 220.

1419. Aufbewahrung der titrirten Hyposulfitlösung. Es ist als ein Mangel empfunden worden, besonders wenn man die Hyposulfitlösung bei sonst seltenem Gebrauche für einen einzelnen Fall schnell zur Hand haben will, dass sie ihren Titer nicht mit genügender Verlässlichkeit behält. Mohr[1]) und neuerdings auch Salzer[2]) haben einen Zusatz von 2 gr Ammoniumcarbonat (das gewöhnliche käufliche Salz) zu 1 Liter der $^1/_{10}$ normalen Hyposulfitlösung als ein jahrelang wirksames Conservirungsmittel empfohlen; Topf[3]) wendet zu gleichem Zwecke eine geringe Menge Kaliumcarbonat (in der Absicht, durch dieses die zersetzend wirkende Kohlensäure der Luft zu Bicarbonat zu binden) und gleichzeitig Ueberschichtung mit Petroläther zur Abhaltung des Sauerstoffes der Luft an; letzteres Mittel, welchem Vaselinöl wohl vorzuziehen wäre, ist bei Aufbewahrung der Hyposulfitlösung in Standflaschen mit Hebervorrichtung oder dergleichen zum Abfüllen am Platze.

In dem einen wie in dem anderen Falle darf man nicht versäumen, die zu titrirende Jodlösung genügend anzusäuern (wenn sie nicht bereits angesäuert ist), um den Einfluss des Carbonat-Gehaltes der Hyposulfitlösung auf das Jod aufzuheben.

1420. II. **Die schweflige Säure.** Schweflige Säure in sehr verdünnter Lösung wird von Jod ohne Nebenreactionen in Schwefelsäure übergeführt:

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Diese Reaction wurde von Bunsen[4]) zu seinen jodometrischen Untersuchungen benutzt.

In concentrirten Lösungen verläuft jedoch die Reaction nicht glatt[5]); ausserdem leidet die schweflige Säure an dem Uebelstande, dass sie unter dem oxydirenden Einflusse der Luft sehr schnell verändert wird; und endlich erfordert ihre Bereitung sehr grosse Vorsicht. Da sie allen diesen Fehlern keinen Vorzug vor anderen Reagentien, namentlich nicht vor dem Hyposulfite, gegenüberstellen kann, ist man von ihrer Anwendung ganz zurückgekommen.

1421. III. **Die Alkaliarsenite.** Die Arsenite sind zuerst von Penot[6]) zur jodometrischen Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk (Chlorometrie) empfohlen worden; Mohr hat sie als allgemeine jodometrische Reagentien anwendbar gefunden[7]).

Arsenooxyd in wässriger Lösung wird durch Jod zu Arsensäure oxydirt:

$$As_4O_6 + 4\,H_2O + 4\,J_2 = 2\,As_2O_5 + 8\,HJ.$$

---

[1]) *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 292.
[2]) das. **31** (1892), 376.
[3]) das. **26** (1887), 144.
[4]) *Ann.* **86** (1853), 265.
[5]) Topf: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 281; Volhard: *Ann.* **242** (1887), 93.
[6]) *Bull. Soc. ind. de Mulhouse* **1852**, Nr. 118.
[7]) Mohr-Classen: op. cit., 7. Aufl. (1896), S. 390.

Sobald die Menge der entstandenen Jodwasserstoffsäure eine gewisse Grösse erreicht hat, tritt die umgekehrte Reaction ein:

$$2\,As_2O_5 + 8\,HJ = As_4O_6 + 4\,H_2O + 4\,J_2;$$

es wird die Arsensäure unter Jodausscheidung zu arseniger Säure reducirt (siehe §§ 1202 und 1206). Ob die eine oder die andere Reaction eintritt, hängt von einem mit den Umständen wechselnden Gleichgewichtszustande ab; ändert man die Umstände, unter sonst gleichbleibenden Bedingungen, durch Abstumpfung der Jodwasserstoffsäure durch eine Base oder ein basisch wirkendes Salz, so gewinnt die oxydirende Wirkung des Jods wieder die Oberhand.

Wenn man zu einer mit Stärkelösung versetzten wässrigen Lösung von Arsenooxyd Jodlösung tröpfeln lässt, so tritt daher nach einem gewissen Jodverbrauche die Jodstärkereaction auf, welche auf einen minimalen Zusatz eines Alkali wieder verschwindet, nach weiterem Zusatze von Jod wieder auftritt, nach wiederholtem minimalem Zusatze von Alkali wieder verschwindet, und so fort, bis sowohl alle arsenige Säure oxydirt als auch ein kleiner Jodüberschuss vorhanden ist, welcher sich auch auf erneuten minimalen Alkalizusatz durch bleibende Jodstärkereaction zu erkennen giebt.

Aehnlich verläuft die Reaction, wenn man statt einer Lösung von arseniger Säure eine möglichst neutrale Lösung eines Alkaliarsenites anwendet; denn auch in diesem Falle entsteht die auf Arsensäure bez. Arsenate reducirend wirkende Jodwasserstoffsäure:

$$K_3AsO_3 + H_2O + J_2 = K_3AsO_4 + 2\,HJ.$$

Fügt man jedoch der Arsenitlösung von Beginn an eine genügende Menge Alkali hinzu, so tritt ein wechselndes Erscheinen und Verschwinden der Jodstärkereaction nicht ein, sondern letztere zeigt durch ein einmaliges Auftreten mit grosser Schärfe die Beendigung der Reaction zwischen Jod und arseniger Säure an:

$$K_3AsO_3 + 2\,KOH + J_2 = K_3AsO_4 + 2\,KJ + H_2O.$$

Ob die arsenige Säure an Kalium oder Natrium oder Ammonium gebunden angewandt wird, ist im Allgemeinen gleichgültig. Von Einfluss auf die Reaction ist aber die Natur derjenigen Alkaliverbindung, welche, im Ueberschusse vorhanden, zur Neutralisation der Jodwasserstoffsäure dient.

Die Hydrate der fixen Alkalien verbinden sich mit freiem Jod vorzugsweise zu Jodat und bilden in nur geringem Maasse Hypojodit[1]). Dieses oxydirt die Arsenite zu Arsenaten wie das Jod selbst, jenes nicht. Trifft daher eine durch ein Alkalihydrat alkalisch gemachte Arsenitlösung mit Jod zusammen, so geht das in Jodat verwandelte Jod für die Titrirung verloren. Die Grenze für die Menge freien Alkalis, welche ohne Schaden vorhanden sein darf, ist etwa 1 gr in 50 cc einer $^1/_{10}$ normalen Lösung.

[1]) Ueber die Bildung von Jodat und Hypojodit unter Einwirkung basischer Substanzen auf Jod vergleiche besonders: Topf: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 163 ff

Abweichend von den Alkalihydraten verhält sich Ammoniak: dasselbe bildet beim Zusammentreffen mit Jod Jodstickstoff, welcher sich unter günstigen Bedingungen abscheidet, z. B. wenn man das ammoniakalische Arsenit in die nicht zu verdünnnte Jodlösung fliessen lässt. Er hat dann das Aussehen von gefälltem Jod. Er wirkt analog dem Hypojodite[1]), oxydirt die Arsenite und verschwindet daher auf Zusatz von Arsenitlösung. Trotzdem ist der zulässigen Menge freien Ammoniaks ebenfalls eine nicht sehr weite Grenze gesteckt, weil über diese Grenze hinaus Jodatbildung eintritt.

Alkalicarbonate bilden mit Jod erst nach längerer Zeit Jodate; im Verlaufe einer Titration, bei welcher man das Jod in die Arsenitlösung fliessen lässt, ist die sich bildende Jodatmenge verschwindend klein. Da etwa sich bildendes Hypojodit und freies Jod in ihrer Wirkung auf Arsenite einander vollkommen entsprechen, sind Alkalicarbonate, selbst in sehr grossen Mengen, der Titrirung von Arseniten nicht hinderlich: selbst 10 gr Natriumcarbonat in 50 cc einer $^1/_{10}$ normalen Arsenitlösung sind ohne Einfluss.

Noch weniger ist von den Bicarbonaten, welche auch leichter als die Carbonate vollständig frei von Sulfiden, Sulfiten und Hyposulfiten zu erhalten sind, ein störender Einfluss auf die Titrirung von Arsenit durch Jod zu befürchten. Nach Mohr[2]) verläuft die Reaction am schnellsten in Gegenwart von Ammoniumbicarbonat (vielleicht als Folge einer Bildung von Jodstickstoff?). Andere Autoren ziehen das Kaliumbicarbonat entschieden vor.

Aus dem Gedächtnisse erwähnen wir noch, dass auch Borax (Natriumbiborat) zur Neutralisation der Jodwasserstoffsäure vorgeschlagen ist.

1422. Ausführung der titrimetrischen Jodbestimmung durch Arsenite. Während bei der Jodbestimmung durch Hyposulfit als Regel gilt, das Hyposulfit in die Jodflüssigkeit einfliessen zu lassen, besonders wenn letztere saure Reaction hat, ist es bei Anwendung von Arseniten, selbst in Gegenwart von Bicarbonaten, sicherer, die umgekehrte Titration anzuwenden. Der Grund liegt, wie wir oben gesehen haben, darin, dass basische Stoffe mehr oder weniger grosse Neigung haben, mit Jod Jodate zu bilden, deren Jod nicht zur Wirksamkeit kommt.

Es ist daher erforderlich, die zu bestimmende Jodlösung, event. nachdem man etwa vorhandene freie Säure zum grössten Theile neutralisirt hat, auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und sie aus einer Burette in ein abgemessenes Volumen einer Alkalibicarbonat enthaltenden, titrirten Arsenitlösung (siehe den folgenden Paragraphen) einfliessen zu lassen, bis die Jodstärkereaction eintritt. Einen etwaigen kleinen Jodüberschuss titrirt man durch eine angemessen verdünnte, titrirte Arsenitlösung zurück.

[1]) Topf: l. cit. S. 189.
[2]) Mohr-Classen: op. cit. S. 390.

1423. Bereitung der titrirten Arsenitlösung. Man bereitet die titrirte Arsenitlösung stets aus dem Arsenooxyd und mit grosser Sicherheit nach der directen Methode. Für As_4O_6 ist M.-G. = 395,36 und N.-G. = 49,42 gr.

Das käufliche Präparat besitzt nicht immer die genügende Reinheit, selbst wenn es als „purissimum" bezeichnet wird, um es unmittelbar verwenden zu können. Man thut immer gut, es nochmals zu sublimiren, zu welchem Zwecke man sich der einfachen, am Schlusse des § 73 a, Bd. I, S. 81 angegebenen Apparate bedienen kann.

Zur Bereitung von 1 Liter $^1/_{10}$ normaler Lösung behandelt man 4,942 gr Arsenooxyd mit einer heissen Lösung von Alkalihydrat, bis alles gelöst ist, neutralisirt die mässig verdünnte Lösung mit Salzsäure, bis soeben wieder eine Ausscheidung von Arsenooxyd beginnt, spült mit wenig Wasser in die Literflasche über, löst in der Flüssigkeit 15 bis 20 gr Alkalibicarbonat, wodurch sie wieder vollständig klar werden muss, und füllt auf 1 Liter auf.

Die Arsenitlösung ist, in gut geschlossenen Flaschen oder in Standflaschen mit Heberrohr unter Bedeckung von Vaselinöl aufbewahrt, unbegrenzt lange haltbar. Will man ihren Titer controliren, so wendet man am besten reines Jod (siehe § 1418a, 1^tes Mittel) an.

1424. IV. **Mercurisalze.** Man hat eine Bestimmung des Jods durch eine titrirte Lösung von Mercurichlorid vorgeschlagen[1]), welche, dank der grossen Affinität zwischen Quecksilber und Jod *in statu nascendi*, auf der Bildung von Mercurijodid beruht.

Das Verfahren hat aber keine Erfolge aufzuweisen.

De Koninck hat auch versucht, für dieselbe Bestimmung das Mercuricyanid anzuwenden, in der Hoffnung, die Reactionen

$$2\,J_2 + HgCy_2 = HgJ_2 + 2\,JCy \quad \text{oder}$$
$$2\,J_2 + HgCy_2 + 4\,KHCO_3 = HgJ_2 + 2\,KJ + 2\,KCyO + 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

sich glatt vollziehen zu sehen. Leider stellen sich jedoch Zwischenreactionen ein und die Farbe der als Indicator benutzten Jodstärke verschwindet unregelmässig: ein Beweis, dass in dem Flüssigkeitsgemische ein wechselnder Gleichgewichtszustand auftritt und auf eine glatte Reaction nicht zu rechnen ist[2]).

1425. V. **Andere Verfahren.** Gegenüber der Einfachheit und Schärfe der Verfahren durch Arsenit und besonders durch Hyposulfit liegt kein unmittelbares Bedürfniss, nach anderen Verfahren zu suchen, vor. Zweifellos würde man durch Umkehrung manche Verfahren, bei welchen man eine titrirte Jodlösung benutzt, auch auf die Bestimmung des Jods anwenden können, so z. B. das Verfahren der Bestimmung der Antimonioverbindungen (§ 1171).

---

[1]) Kersting: *Ann.* **87** (1853), 19.

[2]) De Koninck: nicht veröffentlichte Versuche.

Man kann das Jod, wie die Jodide, auch in Gegenwart von Chlor und Brom bestimmen, indem man es bei Anwesenheit von Alkali durch Kaliumpermanganat in Jodat überführt und dann das Jodat jodometrisch bestimmt[1]) (siehe § 1475).

C. Durch Gasometrie.

1426. Durch Wasserstoffsuperoxyd. In Gegenwart eines Alkalihydrats wird Wasserstoffsuperoxyd durch Jod gemäss der Formel

$$J_2 + 2\,KOH + H_2O_2 = 2\,KJ + 2\,H_2O + O_2$$

zerlegt. Man hat in neuerer Zeit vorgeschlagen[2]), diese Reaction zur Bestimmung des Jods zu verwenden.

Man bringt in den Zersetzungsraum irgend eines zu gasometrischen Bestimmungen geeigneten Apparates die Lösung von Jod in Kaliumjodid. In dem Zersetzungsraum befindet sich ein kurzer Reagircylinder, welcher Wasserstoffsuperoxyd und die Lösung eines Alkalihydrates enthält. Ist der Apparat ordnungsmässig hergerichtet und auf Null eingestellt, so lässt man die alkalische Lösung des Wasserstoffsuperoxydes unter beständigem Umschwenken und unter Vermeidung einer Erwärmung der Flüssigkeit durch die Hand zu der Jodlösung treten. Es beginnt sofort eine Entwickelung von Sauerstoff, dessen Volumen mittels der Messröhre des Apparates bestimmt wird. Da die Menge des Sauerstoffs, nach beendeter Zersetzung, der Menge des angewandten Jods proportional ist, so lässt sich letztere aus dem Volumen des Sauerstoffes mit Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck berechnen.

Es scheint, dass das Verfahren, welches Gegenstand lebhafter Controversen zwischen Baumann und Marchlewski geworden ist, trotz der mit ihm erzielten anscheinend guten Resultate noch keinen rechten Eingang in die Laboratoriumspraxis gefunden hat. Wir gehen daher an dieser Stelle auf die Einzelheiten nicht näher ein, empfehlen aber die in der Fussnote zu diesem Paragraphen angeführten Abhandlungen einer sorgfältigen Beachtung.

D. Durch Colorimetrie.

1427. Durch Schwefelkohlenstoff[3]). Die Färbung, welche Schwefelkohlenstoff durch Jod erhält, kann benutzt werden, um letzteres, wenn es in sehr geringen Mengen vorliegt, wenigstens annähernd colorimetrisch zu bestimmen. Das Verfahren erfordert das Innehalten möglichst gleicher Bedingungen bei Ausführung des Versuches und bei Herstellung der colorimetrischen Scala, namentlich in beiden Fällen die Anwendung

[1]) M. Gröger: *Z. angew. Ch.* **1894**, 52.

[2]) Baumann: *Z. angew. Ch.* **1891**, 205, und **1892**, 70; Marchlewski: ebendas. **1891**, 392, und **1892**, 205.

[3]) Köttstorfer: *Z. anal. Ch.* **17** (1878), 307.

gleicher Volumina von Schwefelkohlenstoff. Der Verfasser hat es zur Bestimmung des Jods im Meerwasser benutzt. Das Verfahren kann unter Anwendung von Chloroform[1]) anstatt Schwefelkohlenstoff benutzt werden.

Scheidungsverfahren.

Chlor und Sauerstoff.

1428. Um in einem Gasgemenge Chlor und Sauerstoff zu bestimmen, ermittelt man den Chlorgehalt titrimetrisch in einer besonderen Probe, und in einer zweiten besonderen Probe den Sauerstoff in dem Gasrückstande, welchen man erhält, wenn man das Gasgemisch durch einen Absorptionsapparat leitet, welcher Kalihydrat oder irgend eine Substanz, welche Chlor allein zurückzuhalten vermag, enthält.

Chlor und Metallsalze.

1429. Wenn die vorhandenen Salze ohne Wirkung auf Kaliumjodid sind, so kann man das Chlor direct in der Lösung jodometrisch bestimmen (siehe § 1407). Im anderen Falle, z. B. in Gegenwart von Ferrisalzen, bringt man die Lösung in einen Destillirapparat, welcher mit einer Vorlage in Verbindung steht; diese enthält Kaliumjodid oder titrirtes Arsenit. Erhitzt man die Lösung im Destillirapparate zum Sieden, bis alles Chlor ausgetrieben ist, so bestimmt man entweder das aus dem Kaliumjodid ausgeschiedene Jod durch Hyposulfit bez. Arsenit oder den Hyposulfit- bez. Arsenitrest durch Jod (siehe § 1407 und § 1408).

Brom und Chlor in freiem Zustande oder mit einander verbunden.

1430. Diese Scheidung kommt nur bei der Analyse von käuflichem Brom vor. Man tarirt eine kleine Kugel aus dünnem Glase, welche man an dem Ende einer ausgezogenen Röhre aufgeblasen hat, lässt in dieselbe Brom eintreten[2]), schmilzt an der Lampe zu und wägt von Neuem, um das Gewicht der Probe kennen zu lernen. Die Kugel bringt man nun in eine Lösung von Kalium- oder Natriumsulfit, die sauer oder neutral sein kann, oder in eine alkalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, und zerbricht sie mittels eines Glasstabes; Chlor und Brom werden in Chlorid und Bromid übergeführt und nach einem der in §§ 1488 ff. beschriebenen Verfahren geschieden.

Man könnte auch, wenn nur Chlor und Brom vorhanden sind, einerseits den Werth des Gemisches, in Jod ausgedrückt, durch Kaliumjodid

[1]) Rabourdin: *C. r.* **31** (1850), 784.

[2]) Zu dem Zwecke erhitzt man die Kugel und taucht dann ihr ausgezogenes Ende in das Brom; beim Erkalten zieht sich die Luft zusammen und eine kleine Menge Brom gelangt in das Innere der Kugel. Man erhitzt nun von Neuem, so dass das Brom verflüchtigt wird, und wiederholt die Manipulation. In Folge der Verdichtung des Bromdampfes füllt sich jetzt die Kugel fast vollständig an.

und Hyposulfit bestimmen und andererseits nach Ueberführung des Chlors und des Broms in die Silberverbindungen AgCl und AgBr das Gewicht dieses Silbersalzgemisches feststellen, wodurch der Gehalt an Chlor und an Brom berechnet werden kann (vergl. §§ 1488 ff.).

Freies Brom und Metallsalze.

1431. Die Scheidung geschieht so, wie die Scheidung des Chlors von Metallsalzen (siehe § 1429).

Jod, Brom und Chlor in freiem Zustande oder mit einander verbunden.

1432. Eine derartige Scheidung kann bei der Analyse von käuflichem Brom oder Jod vorkommen. Bei Brom wird die Probe in einer zugeschmolzenen Kugel (siehe § 1430), bei Jod im Wägegläschen oder zwischen Uhrgläsern abgewogen. Man behandelt sie dann mit einer Lösung eines Alkalisulfites oder Bisulfites oder mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd, um die Metalloide in Jodide bez. Bromide bez. Chloride überzuführen, und scheidet diese nach einem der weiter unten (§§ 1501 ff.) angegebenen Verfahren.

1432a. Bemerkung. Die von uns angegebenen Scheidungsverfahren erschöpfen nicht alle möglichen Combinationen. Unsere Schilderung soll nur ein ungefähres Bild über einige einzuschlagende Wege der Untersuchung geben, da ein genaues Eingehen auf alle Einzelheiten mehr Raum in Anspruch nehmen würde, als wir glauben ihnen in Rücksicht auf ihre nicht grosse allgemeine Wichtigkeit widmen zu dürfen. Erwähnen wollen wir aber ausdrücklich die Verfahren von Topf zur Untersuchung des käuflichen Jods[1]) und von Erchenbrecher und Kubierschky zur Untersuchung des käuflichen Broms[2]).

Fast immer laufen die Verfahren zur Scheidung der drei in Rede stehenden Metalloide auf die Ueberführung derselben in Alkalihaloide hinaus; auf die Scheidung dieser werden wir später näher eingehen.

Eigenschaften der Chloride.

1433. 1. Die Mehrzahl der Chloride ist in Wasser löslich. Sie sind farblos, wenn sie nicht ein färbendes Metall enthalten.

2*. Silbernitrat erzeugt in sauren und neutralen Chloridlösungen einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

[1]) *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 288.
[2]) *Z. angew. Ch.* **1894**, 636.

Das Silberchlorid ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, leicht löslich in Ammoniak und ziemlich löslich in Ammoniumcarbonat. (Ueber das Verhalten des Silberchlorides siehe auch § 1001, Nr. 2.)

Die Reaction des Silbernitrates mit Chloriden ist jedoch nicht für alle Fälle zutreffend. So giebt Mercurichlorid keine vollständige Fällung, selbst bei einem grossen Ueberschusse von Silbersalz. Stannochlorid giebt wohl einen Niederschlag von Silberchlorid, wirkt aber gleichzeitig reducirend. Wasserstoffplatinchlorid und Chlorplatinate geben einen gelben Niederschlag, welcher Platin enthält. Und ähnlich, scheinbar anormal, verhalten sich noch andere Chloride, z. B. grünes Chromichlorid.

3. Mercuronitrat bildet in neutralen oder sauren Lösungen einen Niederschlag von weissem Mercurochlorid:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,KCl = Hg_2Cl_2 + 2\,KNO_3.$$

Dieser Niederschlag ist in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich (siehe § 980, Nr. 3).

4. Thallosulfat ruft in genügend concentrirten Chloridlösungen einen weissen Niederschlag von Tallochlorid hervor:

$$Tl_2SO_4 + 2\,KCl = 2\,TlCl + K_2SO_4.$$

Das Thallochlorid ist in etwa 400 Th. kalten Wassers löslich.

5. Bleinitrat und Bleiacetat rufen in einer kalten und concentrirten Chloridlösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Bleichlorid hervor, welcher in 135 Th. kalten Wassers löslich ist (§ 948, Nr. 2).

6. Das Chlorid und das Nitrat des Palladiums sind auf Chloridlösungen ohne Einwirkung.

7. Cuprisulfat und schweflige Säure, beide gleichzeitig im Ueberschuss in eine ziemlich concentrirte Chloridlösung gegossen, erzeugen darin in der Kälte sehr langsam, in der Wärme schneller einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Cuprochlorid:

$$2\,CuSO_4 + H_2SO_3 + 2\,NaCl + H_2O = Cu_2Cl_2 + 2\,NaHSO_4 + H_2SO_4.$$

8*. Chloride in festem Zustande veranlassen in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure zum grössten Theile eine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, aber nicht von Chlor:

$$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl.$$

Man erkennt die Chlorwasserstoffsäure an dem scharfen Geruche des Gases, an ihrer Reaction auf feuchtes Lakmuspapier und an den weissen Nebeln, welche sich bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes bilden, oder an der Trübung, welche ein an einem Glasstabe hängender Tropfen Silbernitrat-Lösung erleidet.

Das Chlorsilber wird sehr langsam und nur beim Erwärmen von Schwefelsäure zersetzt, ebenso die Quecksilberchloride. Silber und Quecksilber haben zu den Halogenen überhaupt auffallende Affinität.

9. Mit Mangansuperoxyd gemischt, geben Chloride bei der Behandlung mit Schwefelsäure Chlor:

$$2\,MnO_2 + 6\,H_2SO_4 + 4\,NaCl = 4\,NaHSO_4 + Mn_2(SO_4)_2 + 2\,Cl_2 + 4\,H_2O.$$

In Wirklichkeit vollzieht sich diese Reaction in zwei Phasen: in der ersten bildet sich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Chlorid Chlorwasserstoffsäure; dann erst wirkt letztere, unterstützt vom Ueberschusse an Schwefelsäure, auf das Superoxyd.

Chlor, selbst in kleinen Mengen, lässt sich leicht durch Jodkaliumstärke-Papier (ozonoskopisches Papier) erkennen (siehe § 1402, Nr. 2).

10. Gelöste Chloride werden durch Alkalinitrit und verdünnte Schwefelsäure nicht verändert (vergl. § 1435, Nr. 11).

11. Die Alkalichloride werden durch Schmelzen mit Kaliumdichromat nicht zerlegt (vergl. § 1435, Nr. 14).

12*. Giesst man sehr concentrirte Schwefelsäure oder Dischwefelsäure (rauchende Säure) auf ein Gemisch eines durch diese Säure leicht zersetzbaren Chlorides (Chlorid der Alkalimetalle, der Metalle der alkalischen Erden, des Zinks, Cadmiums u. s. w.) mit Kaliumdichromat oder besser mit Chromsäureanhydrid und erwärmt dann schwach, so entwickeln sich rothbraune Dämpfe von Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, welche vollständig den Bromdämpfen gleichen und sich wie diese zu braunen Tröpfchen verdichten:

$$K_2Cr_2O_7 + 6H_2SO_4 + 4NaCl = 2CrO_2Cl_2 + 2KHSO_4 + 4NaHSO_4 + 3H_2O,$$

oder $$CrO_3 + H_2S_2O_7 + 2NaCl = 2NaHSO_4 + CrO_2Cl_2.$$

In Wasser aufgefangen, zersetzt sich das Chromylchlorid unter Bildung von Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$CrO_2Cl_2 + 2\,H_2O = H_2CrO_4 + 2\,HCl.$$

Die wässrige Lösung ist orangegelb; auf Zusatz von Ammoniak oder eines Alkalihydrates wird sie in Folge der Bildung von Chromat hellgelb (vergl. § 1434, Nr. 13).

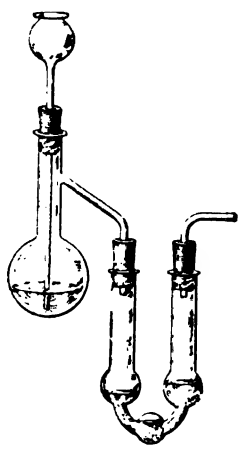


Fig. 201.

Jodide beeinträchtigen die Reaction, Bromide dagegen nicht.

Zum Hervorrufen der Reaction bringt man das Chlorid und das Dichromat oder Chromsäureanhydrid in eine kleine Retorte mit umgebogenem Halse oder in einen Fractionirkolben (Fig. 201), wobei man darauf Acht geben muss, dass keine Spur des Chromates in den umgebogenen Retortenhals oder in das Ableitungsrohr des Fractionirkolbens gelangt; dann verbindet man das Entwickelungsgefäss mit einer als Vorlage dienenden U-Röhre (Péligot'sches Rohr), welche etwas Wasser enthält, giesst auf das Gemisch im Entwickelungsgefässe Schwefelsäure und erwärmt ganz mässig.

Mit verdünnter Schwefelsäure und mit Dichromat kann die Reaction einen ganz anderen Verlauf nehmen, entsprechend der Formel:

$$K_2Cr_2O_7 + 11\,H_2SO_4 + 6\,NaCl = 6\,NaHSO_4 + 2\,KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O + 3\,Cl_2.$$

Auch darf man die gasförmigen Producte nicht in Ammoniak auffangen, wie bisweilen angegeben wird, da dasselbe mit dem Chlor ein sehr explosives Product, den Chlorstickstoff, geben kann[1]).

13. Mit Salpetersäure im Ueberschusse behandelt, hinterlassen die löslichen Chloride beim Abdampfen der Lösung einen Rückstand von Nitrat[2]).

14. Chloride, in die nichtleuchtende Flamme auf einer Phosphorsalzperle, welcher man reichliche Mengen von Cuprioxyd einverleibt hat, oder einfach (nach Beilstein) auf einem oberflächlich oxydirten Kupferdraht eingeführt, färben die Flamme an den der Perle benachbarten Stellen blau und an den entfernteren Stellen grün. Diese Färbungen stammen von flüchtigem Cuprichloride, welches sich bildet.

15. Alle Chloride, lösliche wie unlösliche, sowie überhaupt alle Chlorverbindungen ohne Ausnahme, bilden beim Schmelzen mit Alkalicarbonat eine Masse, welche das Chlor im Zustande eines Alkalichlorides enthält:

$$2\,NaKCO_3 + 4\,AgCl = 2\,KCl + 2\,NaCl + 4\,Ag + O_2 + 2\,CO_2.$$

Eigenschaften der Bromide.

1434. 1. Die Bromide zeigen grosse Aehnlichkeit mit den Chloriden[3]); wie diese sind sie farblos, wenn sie nicht ein färbendes Metall enthalten, und sind fast sämmtlich in Wasser löslich.

2*. Silbernitrat[4]), einer neutralen oder sauren Bromidlösung zugesetzt, bildet darin einen gelblichen, in seinem Gefüge dem Chlorid ähnlichen, nämlich käsigen Niederschlag von Silberbromid:

$$KBr + AgNO_3 = AgBr + KNO_3.$$

Das Silberbromid ist in verdünnten Säuren unlöslich, löslich in Ammoniak (aber weniger als das Chlorid), unlöslich in Ammoniumcarbonat, wenigstens in den wässrigen Lösungen des Sesquicarbonates oder des Bicarbonates; Kaliumcyanid und Natriumhyposulfit lösen es leicht.

Das Silberbromid ist ohne Zersetzung schmelzbar; unter Wasserstoff erhitzt, wird es reducirt:

$$2\,AgBr + H_2 = 2\,Ag + 2\,HBr.$$

Cadmium und Zink reduciren es wie das Chlorid:

$$2\,AgBr + Cd = 2\,Ag + CdBr_2.$$

In einem Chlorstrome erhitzt, wird es vollständig in Chlorid übergeführt:

$$2\,AgBr + Cl_2 = 2\,AgCl + Br_2.$$

---

[1]) Eine Explosion entstand vor mehreren Jahren unter diesen Umständen in einem Laboratorium der Universität Lüttich.

[2]) Smith: *Sill. Am. J.* [2] **16** (1853), 416; H. Wurtz: das. [2] **25** (1858), 371.

[3]) Man vergleiche die Eigenschaften der Bromide mit denjenigen der Chloride im vorigen Paragraphen.

[4]) Bezüglich des Vergleiches von Silberbromid mit Silberchlorid sei nochmals ausdrücklich auf § 1001, Nr. 2 verwi[esen].

3. Mercuronitrat erzeugt in den Bromidlösungen einen hellgelben Niederschlag von Mercurobromid, Hg_2Br_2.

4. Thallosulfat ruft in Bromidlösungen einen weissen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag von Thallobromid hervor.

5. Bleinitrat und Bleiacetat bilden in genügend concentrirten Bromidlösungen einen weissen Niederschlag von Bleibromid, welcher in kaltem Wasser wenig, in warmem Wasser etwas mehr löslich ist.

6. Palladochlorid giebt mit Bromiden keinen Niederschlag; dagegen fällt Palladonitrat braunes Palladobromid:

$$2\,KBr + Pd(NO_3)_2 = 2\,KNO_3 + PdBr_2.$$

Die Gegenwart von Chloriden in erheblicher Menge erschwert oder verhindert sogar die Reaction, indem dieselben durch Umsetzung mit Palladonitrat eine Bildung von Palladochlorid bewirken.

7. Cuprisulfat und schweflige Säure im Ueberschusse geben in genügend concentrirten Bromidlösungen in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme sofort weisses, krystallinisches Cuprobromid, Cu_2Br_2.

8. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt die löslichen Bromide unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, Brom und schwefliger Säure.

Die Entstehung der ersteren findet ihre Erklärung durch die Formel:

$$KBr + H_2SO_4 = KHSO_4 + HBr.$$

Das Brom und die schweflige Säure entstehen durch eine partielle Nebenreaction zwischen der Bromwasserstoffsäure und der Schwefelsäure:

$$2\,HBr + H_2SO_4 = 2\,H_2O + Br_2 + SO_2.$$

9. Die löslichen Bromide geben beim Behandeln mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd Brom, leicht an seiner Farbe und an seiner Wirkung auf ozonoskopisches Papier erkennbar. Die Reaction verläuft analog derjenigen, welche Chloride unter den gleichen Bedingungen geben.

10*. Chlorwasser, in eine Lösung von Bromiden gegossen, setzt Brom in Freiheit:

$$2\,KBr + Cl_2 = 2\,KCl + Br_2.$$

Die wässrige Lösung wird von dem entwickelten Brom gelb gefärbt; setzt man einige Tropfen Chloroform oder besser Schwefelkohlenstoff[1]) hinzu und schüttelt heftig um, so entziehen diese Substanzen das Brom der Flüssigkeit und färben sich gelb oder braun, je nach der Menge des gelösten Broms.

11. Die Alkalinitrite sind ohne Einwirkung auf die mit Schwefelsäure angesäuerten Bromidlösungen.

12. Die Alkalibromide können mit Kaliumdichromat geschmolzen werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden (vergl. § 1435, Nr. 14).

[1]) Die Reaction ist mit Schwefelkohlenstoff empfindlicher als mit Chloroform (Fresenius: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 46).

13*. Mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure behandelt, geben die Bromide Brom. Selbst das Silberbromid wird unter diesen Umständen zersetzt, aber langsamer als die löslichen Bromide. Das entwickelte Brom, in Wasser aufgefangen, löst sich darin; die gelbbraune Lösung wird von Ammoniak oder einem Alkalihydrate vollständig entfärbt in Folge der Ueberführung in Bromid und in Hypobromit:

$$Br_2 + 2\,NaOH = NaBrO + NaBr + H_2O\,^{1}).$$

Flüchtige Chromiverbindungen, welche bei der analogen Behandlung der Chloride entstehen (siehe § 1433, Nr. 12), bilden sich hierbei nicht.

14. Bromide, mit einer kupferhaltigen Phosphorsalzperle oder mit einem Cuprioxydstäbchen erhitzt, färben die Flamme grün (siehe § 1433, Nr. 14).

15. Alle Bromide, wie überhaupt alle Bromverbindungen, geben, mit Alkalicarbonat geschmolzen, eine Masse, welche das Brom als Alkalibromid enthält.

Eigenschaften der Jodide.

1435. Die Chloride, Bromide und Jodide bilden eine Reihe, in welcher die Bromide in ihrem Verhalten das Mittelglied darstellen. Die Jodide weisen zwar in ihren Eigenschaften Analogien mit den Chloriden und Bromiden auf; die Analogien zwischen den Eigenschaften der beiden letzteren treten jedoch markanter hervor[2]).

1. Die Jodide der Metalle der Gruppen des Kaliums und Baryums sind farblos; ebenso die Jodide des Zinks, des Cadmiums und noch einiger anderer Metalle. Dagegen sind die Jodide des Wismuths, Bleis, Quecksilbers, Silbers etc. gefärbt, obwohl die übrigen Salze dieser Metalle gewöhnlich farblos sind. In Wasser sind die meisten Jodide leichter löslich als die Bromide.

2*. Die neutralen oder sauren Jodidlösungen geben mit Silbernitrat

---

[1]) Viele Anzeichen sprechen dafür, dass Brom auch durch Ammoniak in Ammoniumbromid und in Ammoniumhypobromit, und nicht ausschliesslich in Bromid übergeführt wird:

$$Br_2 + 2\,NH_4(OH) = NH_4BrO + NH_4Br + H_2O.$$

Die durch Ammoniak entfärbte Lösung wirkt stark oxydirend, z. B. auf Kaliumsulfid. Schon in der Kälte findet eine lebhafte Gasentwickelung statt, welche beim Erwärmen noch stärker wird, und wird das Erwärmen genügend lange fortgesetzt, so verliert die Flüssigkeit ihre oxydirende Kraft:

$$2\,NH_4BrO = 2\,NH_4Br + O_2.$$

Diese Oxydationswirkung darf bei einigen Titrirungen, z. B. bei der Titrirung des Zinks durch Natriumsulfid oder Kaliumferrocyanid, wenn vorher Mangan durch Brom und Ammoniak abgeschieden war, nicht übersehen werden (siehe § 671).

[2]) Vergl. die Eigenschaften der Jodide mit denjenigen der Bromide (§ 1434) und der Chloride (§ 1433).

einen hellgelben Niederschlag von Silberjodid, welches in verdünnten Säuren nicht löslich ist.

Ammoniak löst Silberjodid fast gar nicht, es verwandelt dasselbe aber in ammoniakhaltiges weisses Silberjodid; auch die Ammoniumcarbonate lösen es nicht. In Kaliumcyanid und in Natriumhyposulfit ist Silberjodid leicht löslich.

Silberjodid ist schmelzbar; in einem Wasserstoffstrome erhitzt, wird es nicht reducirt; in einem Chlorstrome erhitzt, wird es in Chlorid übergeführt.

Cadmium und Zink reduciren das Jodid auf nassem Wege, ebenso wie das Chlorid und das Bromid:

$$2\,AgJ + Zn = 2\,Ag + ZnJ_2.$$

3. Mercuronitrat, schnell in leichtem Ueberschusse einer Jodidlösung zugesetzt, giebt einen gelbgrünen Niederschlag von Mercurojodid:

$$2\,KJ + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2J_2 + 2\,KNO_3.$$

Die Umsetzung wird bei umgekehrter Fällung besser erkennbar.

Der Niederschlag wird von Kaliumjodid, unter Bildung von Mercuri-Kalium-Jodid und ausfallendem Quecksilber, zersetzt:

$$Hg_2J_2 + 2\,KJ = K_2HgJ_4 + Hg.$$

4. Thallosulfat giebt einen tiefgelben Niederschlag von Thallojodid, welches in Wasser fast unlöslich ist (1 : 11 000):

$$2\,KJ + Tl_2SO_4 = 2\,TlJ + K_2SO_4.$$

Thallojodid ist auch in Ammoniak unlöslich.

5. Die löslichen Bleisalze erzeugen ebenfalls einen gelben Niederschlag; dieser Niederschlag ist krystallinisch; er besteht aus Bleijodid, welches in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser etwas leichter löslich ist und aus dieser Lösung beim Erkalten in Form goldgelber Flitterchen ausfällt.

6*. Palladochlorid ruft in Jodidlösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Palladojodid hervor; dasselbe ist in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich:

$$2\,KJ + PdCl_2 = PdJ_2 + 2\,KCl.$$

Mit Palladonitrat entsteht derselbe Niederschlag.

7. Cupro-Ammonium-Chlorid (Lösung von Cuprochlorid in einem Ueberschusse von Ammoniumchlorid) erzeugt auch in den verdünntesten Jodidlösungen einen weissen Niederschlag von Cuprojodid (Mohr). Die Fällung des Jods in Form von Cuprojodid erhält man auch durch Caprisulfat und schweflige Säure oder Stannochlorid:

$$2\,KJ + 2\,CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,KHSO_4 + H_2SO_4 + Cu_2J_2.$$

8. Die Jodide werden von concentrirter Schwefelsäure zerlegt; es bildet sich dabei etwas Jodwasserstoffsäure; der Hauptsache nach verläuft aber die Reaction nach der Formel:

$$2\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + J_2 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Das Jod färbt die Lösung braun; erwärmt man sie, so entweichen violette Dämpfe.

9. In Gegenwart von Mangansuperoxyd setzt Schwefelsäure direct Jod in Freiheit (Berzelius):

$$4\,KJ + 2\,MnO_2 + 6\,H_2SO_4 = Mn_2(SO_4)_2 + 4\,KHSO_4 + 4\,H_2O + 2\,J_2.$$

10*. Chlorwasser[1]), in kleiner Menge zu einer neutralen oder sauren Jodidlösung gesetzt, entwickelt Jod, welches die wässrige Lösung braun, Stärkelösung blau, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform rosa bis violett färbt; letztere Substanzen erfordern zum Sichtbarwerden der Färbung lebhaftes Umrühren oder Umschütteln.

Im Ueberschusse zugesetzt, lässt Chlorwasser diese Färbungen verschwinden, indem es das Jod in Chlorjodid oder in Jodsäure überführt (§ 1402, Nr. 2).

11*. Salpetrige Säure (demnach auch rauchende Salpetersäure) zersetzt die Jodwasserstoffsäure. Giesst man also die Lösung eines Alkalinitrites in eine durch Schwefelsäure angesäuerte Jodidlösung, so wird Jod in Freiheit gesetzt; man erkennt es durch Stärkelösung oder durch Chloroform[2]).

Ein Ueberschuss des Reagens stört die Reaction nicht (vergl. Nr. 10). Die Reaction erfolgt nach der Formel:

$$2\,KJ + 4\,H_2SO_4 + 2\,KNO_2 = 4\,KHSO_4 + 2\,H_2O + 2\,NO + J_2.$$

12*. Mit der Lösung eines Ferrisalzes erhitzt, werden die löslichen Jodide zersetzt; erhitzt man das Flüssigkeitsgemisch zum Sieden, so wird Jod mit Wasserdämpfen verflüchtigt:

$$2\,KJ + Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2(SO_4)_2 + K_2SO_4 + J_2.$$

Wie die Formel zeigt, wird das Ferrisalz zu Ferrosalz reducirt[3]).

13. In saurer Lösung werden die Jodide durch Kaliumpermanganat unter Entbindung von Jod zersetzt; in neutraler oder alkalischer Lösung entsteht Jodat:

1. $10\,KJ + K_2Mn_2O_8 + 16\,HCl = 5\,J_2 + 12\,KCl + Mn_2Cl_4 + 8\,H_2O;$
2. $KJ + K_2Mn_2O_8 + H_2O = KJO_3 + 2\,MnO_2 + 2\,KOH.$

Bei Anwesenheit von Alkalicarbonat ist die Umwandlung quantitativ[4]).

14. Mit Kaliumdichromat geschmolzen, werden die Alkalijodide zersetzt; Jod wird dabei verflüchtigt (vergl. § 1434, Nr. 12 u. § 1433, Nr. 11):

$$6\,KJ + 5\,K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 8\,K_2CrO_4 + 3\,J_2.$$

15. Beim Behandeln mit Kaliumchromat oder -Dichromat und

---

[1]) Das Chlor wurde schon von Gay-Lussac als Mittel zum Erkennen des Jods angegeben (*Ann. de ch. et de phys.* [1] **91** (1814), 5).

[2]) Grange: *C. r.* **33** (1851), 627; Price: *Quart. J. chem. Soc.* **4** (1851), 155.

[3]) Ueber die Einwirkung der Ferrisalze vergl. K. Seubert: *Z. anorg. Ch.* **5** 1894), 334; K. Seubert und A. Dorrer: ebendas. 339 u. 411.

[4]) A. Longi und L. Bonavia: *Gazz. ch. ital.* **28** (1898) I, 325.

concentrirter oder verdünnter Schwefelsäure scheiden die Jodide Jod aus:

$$2\,K_2CrO_4 + 6\,KJ + 13\,H_2SO_4 = 10\,KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O + 3\,J_2.$$

Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt, geben die Jodide, auch Silberjodid, Jodsäure[1]).

In neutraler sowie in alkalischer Lösung sind die Chromate ohne Wirkung.

16. Die Jodide färben eine Flamme, in welche man sie auf einer mit Cuprioxyd imprägnirten Phosphorsalzperle oder auf einem Cuprioxydstäbchen einführt, glänzend grün.

17. Die löslichen wie unlöslichen Jodide, überhaupt alle jodhaltigen Substanzen, werden durch Schmelzen mit einem Alkalicarbonate in Alkalijodide übergeführt.

Auffindung der Chloride, Bromide und Jodide in einem Gemische[2]).

A. Es liegen in Wasser leicht lösliche Salze vor.

1436. Man theilt die zu prüfende Substanz in zwei Portionen: in der einen sucht man die Jodide und Bromide, in der anderen die Chloride auf.

Auffindung der Jodide und der Bromide.

1437. I. **Durch salpetrige Säure oder durch Chlor.** Zu der in einem Reagircylinder befindlichen Lösung setzt man einige Tropfen Chloroform, welche zu Boden sinken; dann säuert man, wenn die Lösung nicht schon sauer ist, mit verdünnter Schwefelsäure an und fügt einen Tropfen der Lösung eines Alkalinitrites zu; nach tüchtigem Schütteln lässt man das Chloroform sich wieder am Boden sammeln: durch frei gewordenes Jod wird es rosa bis violett gefärbt.

Statt durch salpetrige Säure kann man das Jodid auch durch Chlor zersetzen; in diesem Falle giesst man in die Lösung ganz wenig Chlorwasser; es ist unbedingt erforderlich, dass ein Ueberschuss im Verhältnisse zum Jodide vermieden wird (siehe § 1435, Nr. 10).

Nach dieser vorläufigen Ermittelung setzt man zu dem Flüssigkeitsgemische, in Portionen und unter Umrühren nach jedem Zusatze, concentrirtes Chlorwasser, bis das Jod in Jodsäure übergeführt und in Folge dessen die Färbung des Chloroforms verschwunden ist. Jetzt wird auch das Brom frei und färbt das Chloroform, indem es sich in ihm löst, je nach der Menge, gelb oder braun[3]).

Die Gegenwart reducirender Substanzen, wie z. B. von Sulfiten, macht die directe Auffindung des Jods und des Broms nach vorstehendem

[1]) D. S. Macnair: *J. ch. Soc.* **63** (1893), 1051.

[2]) Siehe auch die Scheidungsverfahren und die Bemerkung § 1503.

[3]) Marsson: *Arch. der Pharm.* [2] **66** (1851), 281.

Verfahren unmöglich. Wenn die zu analysirende Substanz Jodstärke in Folge von Reduction entfärbt, ist es für die Auffindung halogenirter Verbindungen besser, zuerst durch Silbernitrat in saurer Lösung zu fällen und alsdann den durch Filtration gesammelten und ausgewaschenen Niederschlag weiter zu behandeln (§ 1441). In einzelnen besonderen Fällen könnte man auch die Substanz in Gegenwart eines Alkalihydrats entweder auf trockenem Wege durch Salpeter und Soda, oder auf nassem Wege durch Wasserstoffsuperoxyd oxydiren.

Ist die Menge des Jodides gross, so muss man behufs Ausscheidung des Jods und seiner Ueberführung in Jodsäure so viel Chlorwasser zusetzen, dass das Verfahren aufhört praktisch zu sein. In diesem Falle wendet man, bevor man mit der Abscheidung des Jods beginnt, besser das folgende Verfahren an:

Die mässig verdünnte Lösung, welche das Jodid und Bromid enthält, wird mit Bleinitrat behandelt, welches man nach und nach, unter Umschütteln, bis zum Aufhören der Bildung eines gelben Niederschlages zusetzt. Dann filtrirt man. Das Filtrat enthält noch etwas Jodid, da das Bleijodid nicht ganz unlöslich ist; man findet aber in ihm vornehmlich Brom, das man nach dem oben beschriebenen Verfahren mit Chlorwasser aufsucht.

1438. II. **Durch Ferrisulfat und Permanganat.** Die zu untersuchende Substanz und gleichzeitig eine saure Lösung von Ferrisulfat bringt man in einen kleinen Destillirapparat (Fig. 202). Nachdem der Apparat mit einer Vorlage (einer in kaltes Wasser eintauchenden U-Röhre), welche verdünnten Stärkekleister enthält, versehen ist, erwärmt man: enthielt die Substanz ein Jodid, so destillirt Jod über und bildet blaue Jodstärke.

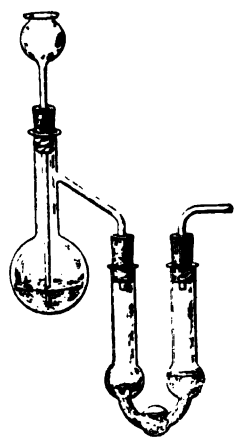


Fig. 202.

Nach dieser Ermittelung entfernt man die Vorlage und fährt mit Erhitzen fort, bis die in einem Reagircylinder aufgefangenen Dämpfe Stärke nicht mehr bläuen, selbst nicht auf weiteren Zusatz von Ferrisulfat, wenn der erste Zusatz vollständig reducirt zu sein scheint.

Ist dieser Punkt erreicht, so bringt man in den Destillirapparat einen Krystall von Kaliumpermanganat und destillirt von Neuem, nachdem man das Ableitungsrohr mit einer frischen, etwas Wasser enthaltenden Vorlage verbunden hat. Jetzt destillirt das Brom über und färbt das Wasser gelb; dieses giebt, mit einem Tropfen Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, an letztere das Brom ab und verliert seine Farbe, was nicht der Fall wäre, wenn die Farbe von kleinen Mengen Ferrisalz, welche mit den Wasserdämpfen übergerissen sein könnten, herrührte.

Auffindung der Chloride.

1439. I. **Durch Silbernitrat.** Die ursprüngliche Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert, mit Silbernitrat in geringem Ueberschusse behandelt und dann auf einem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag vollkommen klar abgesetzt hat. Man sammelt diesen und wäscht ihn aus, bis sich das Waschwasser mit Salzsäure oder mit Kaliumbromid nicht mehr trübt, d. h. bis jede Spur von löslichen Silberverbindungen entfernt ist.

Der Niederschlag wird jetzt während einiger Minuten mit einer geringen Menge einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat (gewöhnliches käufliches Salz) digerirt, welches das Silberchlorid auflöst; man trennt durch Filtration den ungelöst gebliebenen Theil und setzt zu dem Filtrate einen Tropfen einer Kaliumbromidlösung. Das gelöste Silberchlorid wird in unlösliches und sich niederschlagendes Silberbromid verwandelt. Dieser Niederschlag von Silberbromid ist es also, welcher die Anwesenheit von Chlorid in dem der Analyse unterworfenen Flüssigkeitsgemische anzeigt[1]).

Aber auch in Abwesenheit von Chlorid erhält man eine sehr leichte Trübung auf Zusatz von Bromid zu dem ammoniakalischen Filtrate. Man kann daher auf die Gegenwart von Chlorid nur dann schliessen, wenn das Reagens einen deutlichen Niederschlag hervorruft.

1 mgr Natriumchlorid, mit 1 gr Kaliumbromid und 1 gr Kaliumjodid — beide ganz chlorfrei — vermischt, kann noch sehr deutlich erkannt werden; eine viel kleinere Menge Chlorid wäre sicher auch noch erkennbar.

Das Verfahren ist selbstredend nur anwendbar, wenn kein anderes in verdünnten Säuren unlösliches, in Ammoniumcarbonat dagegen lösliches Silbersalz (Cyanid, Sulfocyanid, Jodat etc.) zugegen ist.

1440. II. **Durch Chromylchlorid.** Die feste und trockne Substanz, welche man eventuell durch Abdampfen einer Lösung in dieser Form gewonnen hat, wird mit einem Ueberschusse von Kaliumdichromat in einem Porzellantiegel bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen. Das Jod wird verflüchtigt (§ 1435, Nr. 14).

Das geschmolzene Product wird ausgegossen, gepulvert und mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in einen kleinen Destillirapparat gebracht. Man verbindet diesen mit einer Vorlage, welche etwas Wasser enthält, und erwärmt gelinde: das Bromid giebt Brom, das Chlorid Chromylchlorid CrO_2Cl_2; die Gegenwart des letzteren erkennt man daran, dass bei Behandlung mit Ammoniak oder einem Alkalihydrate Gelbfärbung eintritt, da das entsprechende Chromat entsteht (§ 1433, Nr. 12 und § 1434, Nr. 13)[2]).

[1]) De Koninck: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 376.

[2]) Dietzel (*Dingl.* **190** (1868), 41) sucht Chlorid in einem Jodide auf, indem er von der Entstehung eines basischen Blei-Chlorojodides ausgeht. Das Verfahren ist complicirt und wenig empfindlich.

B. Es liegen in Wasser unlösliche oder wenig lösliche Salze vor.

1441. Man wandelt die unlöslichen oder schwerlöslichen Salze in leichtlösliche um. Zu dem Zwecke bringt man die Substanz in einen Reagircylinder und suspendirt sie darin in etwas Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist; in das Gemisch taucht man ein Zinkblech oder besser eine dünne Stange von Cadmium, lässt das Metall auf die Salze einwirken, bis keine sichtbare Veränderung mehr eintritt und filtrirt. Das Filtrat enthält das Chlor, Brom und Jod in Verbindung mit Zink oder Cadmium.

Dieses Verfahren eignet sich namentlich für die Salze des Bleis, Quecksilbers und Silbers und für die Platinverbindungen.

Nach Macnair[1]) kann man Chlor und Brom in Gegenwart von Jod in einem Gemische von Silbersalzen auffinden, indem man das Gemisch mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure behandelt. Es werden nur Chlor und Brom frei, während Jod in Jodsäure übergeführt wird.

Bestimmung der Chloride[2]).

A. Durch Wägung.

1442. Durch Silbersalze. Die nöthigenfalls mit Salpetersäure leicht angesäuerte Lösung wird mit einem geringen Ueberschusse von Silbernitrat versetzt, gelinde erwärmt und heftig durchgerührt, bis sich der entstandene Niederschlag von Silberchlorid zusammengeballt hat. Man lässt nun ruhig stehen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist.

Ueber das Wägen des Silberchlorides haben wir das Nöthige bereits bei der Bestimmung des Silbers gesagt (§ 1007).

Als Unterschied zwischen der Bestimmung des Silbers und derjenigen des Chlors bez. der Chloride in Form von Silberchlorid ist zu bemerken, dass im letzteren Falle das Sonnenlicht abgehalten werden muss; denn wenn sich das Silberchlorid unter dem Einflusse der Lichtstrahlen schwärzt, so veranlasst das frei werdende Chlor die Fällung einer neuen Menge Silber, wodurch das Resultat naturgemäss erhöht werden muss, d. h. falsch wird.

Wenn man aus irgend einem Grunde die Anwesenheit von Salpetersäure im Filtrate vermeiden will, so muss man diese Säure durch Schwefelsäure und das Silbernitrat durch Silbersulfat ersetzen.

— In Gegenwart von Quecksilber, Platin, Zinn, Antimon oder Chrom ist das Verfahren nicht anwendbar[3]), sondern es müssen die

[1]) *Ch. N.* **66** (1892), 5; *J. anal. and appl. Ch.* **6** (1892), 487.

[2]) Ueber den besonderen Fall der Chlorwasserstoffsäure siehe §§ 1451 ff.

[3]) Siehe Scheidungsverfahren § 1483.

Metalle vor der Chlorbestimmung entfernt werden, z. B. durch Schwefelwasserstoff oder Ammoniak, oder auch durch Zink oder Cadmium.

B. Durch Titrimetrie.

1443. I. **Durch Silbernitrat; saure Lösung.** Das Verfahren ist die Umkehrung des Gay-Lussac'schen Verfahrens zur Bestimmung des Silbers (§ 1014). Man lässt die titrirte Silberlösung in die Chloridlösung fliessen, solange noch ein Niederschlag entsteht. Dieses Verfahren ist kaum noch in Anwendung.

1444. II. **Durch Silbernitrat; neutrale Lösung.** Man giesst in die neutrale Chloridlösung einige Tropfen einer etwa 10 %igen Kaliumchromatlösung[1]), bis die Flüssigkeit eine hell citronengelbe Farbe angenommen hat. Dann setzt man eine titrirte Lösung von Silbernitrat hinzu, bis der Niederschlag von Silberchlorid, welcher durch die vom Chromate gefärbte Lösung hindurch gelblich erscheint, eine ganz leise Rosafärbung angenommen hat, welche von Silberchromat herrührt. Da das letztere in Gegenwart eines löslichen Chlorides nicht bestehen kann, bezeichnet sein Auftreten das Ende der Reaction.

Am Anfange der Titration entsteht an der Stelle, an welcher das Silbersalz einfällt, eine orange gefärbte Zone, hervorgerufen durch die Bildung von Silber-Chloro-Chromat; nähert sich der Versuch dem Ende, so geht die Farbe dieser Zone mehr und mehr in Roth über in Folge der Bildung von fast reinem oder schliesslich ganz reinem Silberchromat.

Man muss eine nicht zu kleine Menge Kaliumchromat als Indicator anwenden, weil nur bei einem Ueberschusse dieses Salzes die Unlöslichkeit des Silberchromates ihr Maximum erreicht und weil man bei Anwendung einer zu geringen Menge Chromat genöthigt wäre, einen merklichen Ueberschuss an Silbernitrat anzuwenden, damit die Endreaction auftritt[2]). Auch muss man bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten, da Wärme die Löslichkeit des Silberchromates begünstigt[3]).

Alle Umstände, welche die Löslichkeit des Silberchromates erhöhen, erhöhen auch die Menge des zum Erkennen der Endreaction erforderlichen Ueberschusses an Silbernitrat. In diesem Sinne wirkt die Gegenwart verschiedener Salze, namentlich von Ammoniumnitrat[4]).

[1]) Levol (*Bull. de la Soc. d'Encouragement*, **1853**, Avril) hat Natriumphosphat als Indicator vorgeschlagen; Mohr hat dann Kaliumarsenat und schliesslich Kaliumchromat empfohlen (*Ann.* **97** (1856), 335). — Als historisch interessant führen wir eine kurze Notiz von de Saint Venant, Chemiker einer Salpeterfabrik, an, welche besagt, dass derselbe das Chlorid in den vom Waschen des Salpeters herrührenden Wässern seit 1819 in der Art bestimmt, dass er zu 100 cc des zu untersuchenden Wassers 100 cc Kalkwasser setzt und nun mit Silbernitrat titrirt, bis der anfangs weisse Niederschlag in Folge der Bildung von Oxyd braun wird (*C. r.* **23** (1846), 522).

[2]) De Koninck und Nihoul: *R. univ. d. M.* [3] **16** (1891), 42; *Z. angew. Ch.* **1891**, 295.

[3]) De Koninck und Nihoul: l. cit.; W. G. Young: *The Analyst* **18** (1893), 125

[4]) R. F. Carpenter: *J. Soc. of chem. Ind.* **5** (1886), 286.

Es ist klar, dass das Verfahren in Gegenwart von Metallen, deren Chloride mit Silbernitrat nicht normal reagiren (§ 1442), ferner von gefärbten Salzen (Nickel, Cobalt etc.) und solchen Salzen, deren Chromate in Wasser unlöslich sind (Baryum, Blei etc.), nicht anwendbar ist.

Um das Verfahren auf eine saure Lösung anzuwenden, muss man diese vorher genau neutralisiren (siehe § 1015), wozu man am besten in Wasser aufgeschlämmtes Calciumcarbonat anwenden kann; liegt eine alkalische Lösung vor, so sucht man möglichst genau mit Salpetersäure zu neutralisiren und stumpft, falls man den Punkt überschritten hat, den Säureüberschuss, wie eben angegeben, wieder ab.

Wenn der Niederschlag von Silberchlorid so gross ist, dass er die Endreaction nicht deutlich erkennen lässt, so setzt man das Silbernitrat so lange zu, bis man deutlich die Gegenwart von Silberchromat beobachtet, und dann 1 bis 2 cc einer schwachen titrirten (z. B. $^1/_{10}$ normalen) Lösung von Natriumchlorid, so dass man über die Endreaction wieder hinaus kommt. Alsdann filtrirt man die möglichst abgeklärte Lösung, wäscht den Niederschlag ein- bis zweimal mit Wasser aus und lässt in die nun erhaltene verhältnissmässig klare Lösung abermals Silberlösung bis zur Rosafärbung einfliessen.

1445. III. **Durch Silbernitrat und ein Alkalisulfocyanid.** Das Verfahren lässt sich am genauesten in folgender Weise ausführen:

Die schwach saure Lösung des zu bestimmenden Chlorides befindet sich in einem geaichten Kolben; in diesen lässt man eine titrirte Lösung von Silbernitrat bis zum deutlich eintretenden Vorwalten desselben einfliessen und bewirkt durch tüchtiges Umrühren das Zusammenballen des Niederschlages. Das verbrauchte Volumen notirt man. Alsdann füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, mischt innig und filtrirt partiell.

In einem aliquoten Theile des Filtrates bestimmt man nun den Ueberschuss an Silber durch eine titrirte Lösung von Sulfocyanid (§ 1016) unter Benutzung von Eisenalaun als Indicator.

Ballt sich der Niederschlag von Silberchlorid beim Umrühren gut zusammen, so dass die überstehende Flüssigkeit klar wird, so ist ein Filtriren überflüssig; man kann mit einer Pipette direct einen Theil der durch Absitzen geklärten Flüssigkeit herausnehmen.

In Gegenwart des Silberchlorides direct zurückzutitriren ist nicht rathsam, weil dieses nicht ohne Einwirkung auf Ferrisulfocyanid ist (siehe § 1016).

1446. IV. **Durch Silbernitrat und Jodstärke.** Man arbeitet anfangs wie bei dem vorigen Verfahren, unter Vermeidung eines zu beträchtlichen Ueberschusses an Silber, und bestimmt dann diesen Ueberschuss durch eine titrirte Jodstärkelösung nach Pisani[1]) (§ 1017).

1447. V. **Durch Silberchromat**[2]). Silberchromat reagirt mit

[1]) *Ann. d. mines* **10** (1856), 83.

[2]) De Koninck und Nihoul: *R. univ. d. M.* [3] **16** (1891), 42.

löslichen Chloriden in dem Sinne, dass Silberchlorid und das Chromat desjenigen Metalles, welches ursprünglich mit dem Chlor verbunden war, entstehen.

Ist dieses Chromat löslich und ist die Lösung genau neutral, so erhält man durch Filtration eine Lösung, welche nur so viel Chromat enthält, als durch die erwähnte Reaction entstehen konnte. Bestimmt man dieses Chromat, so kann man die entsprechende Menge Chlorid berechnen.

Bereitung des Silberchromates. Man wägt ganz reines Silbernitrat und Kaliumchromat in dem Verhältnisse ab, dass auf 7 Th. des ersteren 4 Th. des zweiten kommen; beide löst man getrennt und vereinigt erst die Lösungen. Das Product wird vollständig durch Decantation ausgewaschen und unter Wasser bei Abschluss des Sonnenlichtes aufbewahrt.

Ausführung des Verfahrens. Die nicht zu verdünnte, vollkommen neutrale Chloridlösung wird mit einem Ueberschusse des Silberchromates versetzt und dann einige Zeit geschüttelt. Durch Filtration[1]) entfernt man den Ueberschuss von Silberchromat sowie das gebildete Silberchlorid und bestimmt das im Filtrate enthaltene Chromat auf jodometrischem Wege, indem man Kaliumjodid und Salz- oder Schwefelsäure hinzufügt und das ausgeschiedene Jod durch Natriumhyposulfit titrirt (§ 531).

Vergegenwärtigt man sich die der Reihe nach auftretenden Reactionen durch ihre Formeln:

$$2\,NaCl + Ag_2CrO_4 = Na_2CrO_4 + 2\,AgCl, \quad \text{und}$$
$$2\,Na_2CrO_4 + 6\,KJ + 8\,H_2SO_4 = 2\,Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3\,K_2SO_4 + 3\,J_2 + 8\,H_2O,$$

so erhellt, dass 3 Atome Jod 2 Atomen Chlor entsprechen.

1448. VI. **Durch Silberoxalat und Permanganat.** Das Verfahren, welches von Bohlig[2]) stammt, ist dem vorigen analog und älter als dieses. Es besteht darin, dass man das Chlorid mit einem Ueberschusse von Silberoxalat behandelt und, nach Filtration, das gebildete lösliche Oxalat bestimmt. Diese Bestimmung lässt sich am besten durch Permanganat ausführen (vergl. Bestimmung des Calciums, § 464).

Die Anwendung des Verfahrens setzt voraus, dass das Chlorid neutral ist und dass das mit dem Chlor verbundene Metall ein lösliches Oxalat bildet; man kann es daher nur bei der Analyse von Alkalichloriden benutzen.

1449. VII. **Durch Alkalimetrie**[3]). Silberoxyd zerlegt die löslichen Chloride, unter Bildung des entsprechenden Hydrates und von Silberchlorid.

Bei der Anwendung des Verfahrens auf die Chloride der Alkalimetalle, des Baryums und des Strontiums kann man das entstandene

[1]) Am besten durch partielle Filtration.
[2]) *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 408.
[3]) Bohlig: ebendas. **9** (1870), 314.

Hydrat durch Filtration trennen und alkalimetrisch bestimmen (§§ 313 ff.). Das Verfahren ist interessant, aber wohl wenig empfehlenswerth.

1450. VIII. **Durch Jodometrie.** Die Empfindlichkeit und Genauigkeit der jodometrischen Methode giebt Veranlassung, nach Mitteln ihrer directen Anwendung auf die Bestimmung der Chloride zu suchen.

Ein solches Verfahren kann darin bestehen[1]), dass man die Chloride mit Schwefelsäure und Permanganat in der Wärme und unter einem Strome von Kohlensäure oder Wasserdampf zersetzt und das frei werdende Chlor in einer gekühlten Vorlage, welche Kaliumjodid enthält, auffängt.

In gleicher Weise liesse sich auch wohl Chromsäure mit Schwefelsäure mittlerer Concentration anwenden.

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure).

1451. Alle Säuren des Handels, einige Schwefelsäuren ausgenommen, sind mehr oder weniger concentrirte wässrige Lösungen. Abgesehen von ihrer Reinheit hängt ihr Werth von ihrer Concentration ab.

Die Bestimmung derselben läuft auf eine Titerbestimmung hinaus. In der Regel wird sie densimetrisch, mittels eines Aräometers, oder acidimetrisch ausgeführt. Ausser diesen allgemeinen Verfahren giebt es aber noch andere, für jede Säure mehr oder weniger eigenthümliche Verfahren.

1. Chlorwasserstoff in Lösung.

A. Durch Wägung.

1452. I. **Durch Silbernitrat.** Man entnimmt eine geeignete Menge der zu analysirenden Säure, verdünnt sie und bestimmt den Chlorwasserstoff durch Fällung mit Silbernitrat in Form von Silberchlorid (§ 1442).

1453. II. **Durch Bleioxyd.** Man tarirt eine Schale mit frisch ausgeglühtem, aber nicht geschmolzenem Bleioxyde; auf das Oxyd lässt man eine abgemessene Menge Säure fliessen, verdampft, wenn die Einwirkung beendigt ist, zur Trockne, glüht mässig und wägt:

$$PbO + 2\,HCl = PbCl_2 + H_2O.$$

Die beobachtete Gewichtszunahme p rührt von der Substitution eines Atomes Sauerstoff durch zwei Atome Chlor her; sie ist der Menge vorhanden gewesenen Chlorwasserstoffs proportional und gestattet daher eine Berechnung derselben.

Für $2\,Cl = 70{,}74$, $O = 15{,}96$, $HCl = 36{,}37$ angenommen, giebt die Proportion

$$(70{,}74 - 15{,}96) : 36{,}37 = p : x$$

mit x die Menge Chlorwasserstoff, welche in der angewandten Probe enthalten war.

---

[1]) White: *Ch. N.* **58** (88), 229.

1454. III. **Durch Ammoniak**[1]). Man lässt die abgemessene Säure in eine tarirte Schale fliessen, setzt Ammoniak bis zum Eintritt alkalischer Reaction zu, dampft zur Trockne, trocknet in einem Luftbade bei 100° und wägt den Rückstand.

Wenn das Abdampfen und namentlich das Trocknen zu lange Zeit dauert, so kann das Resultat etwas zu niedrig ausfallen, da unter diesen Bedingungen Ammoniumchlorid merklich flüchtig ist[2]).

1455. IV. **Durch Baryumcarbonat.** Man behandelt die abgemessene Säure mit einem Ueberschusse von Baryumcarbonat. Ist die Flüssigkeit vollkommen neutral, so filtrirt man, dampft das Filtrat in einer tarirten Schale ab, glüht mässig und wägt den Rückstand, welcher wasserfreies Baryumchlorid ist.

1455 a. V. **Durch Kalkspat**[3]). Die Säure wird mit einer bekannten Menge von grobkörnigem, isländischem Doppelspat so lange in Berührung gelassen, bis sie vollständig neutralisirt ist. Der Rückstand wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewichtsverlust lässt sich leicht die gesuchte Menge Chlorwasserstoff berechnen.

B. Durch Titrimetrie.

1456. I. **Durch Acidimetrie.** Man wendet vorzugsweise die Titrirung durch Kalihydrat an. Keiner der für acidimetrische Bestimmungen üblichen Indicatoren ist ausgeschlossen.

Auch die jodometrische Acidimetrie, beruhend auf der Reaction

$$6\,HCl + KJO_3 + 5\,KJ = 3\,J_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O,$$

giebt gute Resultate. Wie die Formel zeigt, entspricht ein Atom Jod einem Molekül Chlorwasserstoff.

1457. II. **Durch Silbernitrat, direct.** Nach genauer Neutralisation der genügend verdünnten Säure, wozu man am einfachsten Calciumcarbonat anwendet, bestimmt man das entstandene Chlorid durch Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indicator (§ 1444).

1458. III. **Durch Silbernitrat und Sulfocyanid.** Man neutralisirt annähernd durch Natriumcarbonat und bestimmt das Chlorid nach dem in § 1445 beschriebenen Verfahren.

1459. Bemerkung. Alle die angegebenen Verfahren, mit Ausnahme des acidimetrischen, geben falsche Resultate, wenn die Säure Chloride enthält. Das acidimetrische Verfahren seinerseits giebt falsche Resultate, wenn die Salzsäure Schwefelsäure enthält, was öfter vorkommt. Die gewichtsanalytischen Verfahren, das erste ausgenommen, sind ebenfalls

[1]) Schaffgotsch: *Pogg. Ann.* **108** (1859), 64.
[2]) K. Kraut: *Z. anorg. Ch.* **5** (1894), 278.
[3]) O. Marsson: *Ch. N.* **81** (1900), 73.

ungenau, wenn die Säure Schwefelsäure oder nichtflüchtige Nebenbestandtheile enthält.

Um ein genaues Resultat zu erhalten, muss man durch einen besonderen Versuch die eventuell vorhandene Schwefelsäure sowie die Menge des eventuellen Rückstandes, welchen die Säure beim Verdampfen hinterlässt, und ferner das in ihm eventuell enthaltene Chlor bestimmen. Diese Bemerkungen gelten, mit leicht findlichen Abänderungen, auch für die Analyse anderer käuflicher Säuren.

C. Durch Densimetrie.

1460. Die folgende, von Lunge und Marchlewski[1]) entworfene Tabelle giebt den Chlorwasserstoff-Gehalt wässriger Lösungen der reinen Chlorwasserstoffsäure bei 15° C. in Gewichtsprocenten an, auf Wasser von 4° und Wägungen im luftleeren Raume bezogen.

Specif. Gew.	HCl %	Specif. Gew.	HCl %	Specif. Gew.	HCl %	Specif. Gew.	HCl %
1,000	0,16	1,055	11,18	1,110	21,92	1,165	32,49
1,005	1,15	1,060	12,19	1,115	22,86	1,170	33,46
1,010	2,14	1,065	13,19	1,120	23,82	1,175	34,42
1,015	3,12	1,070	14,17	1,125	24,78	1,180	35,39
1,020	4,13	1,075	15,16	1,130	25,75	1,185	36,31
1,025	5,15	1,080	16,15	1,135	26,70	1,190	37,23
1,030	6,15	1,085	17,13	1,140	27,66	1,195	38,16
1,035	7,15	1,090	18,11	1,145	28,61	1,200	39,11
1,040	8,16	1,095	19,06	1,150	29,57		
1,045	9,16	1,100	20,01	1,155	30,55		
1,050	10,17	1,105	20,97	1,160	31,52		

Im Handelsverkehre bedient man sich zur Werthbestimmung der käuflichen Salzsäure, wie auch der anderen Säuren und des Ammoniaks, fast ausschliesslich des Aräometers (Fig. 205) zwecks Bestimmung der Dichte.

Fig. 205.

An Stelle des Densimeters, welches von den Apparaten dieser Art allein eine wissenschaftliche Grundlage hat, wendet man leider auch noch das Aräometer nach Baumé an.

2. Gasförmiger Chlorwasserstoff.

A. Durch Wägung.

1461. I. **Durch Silbernitrat.** Man lässt den Chlorwasserstoff direct durch eine Lösung von Silbernitrat ab-

[1]) *Z. angew. Ch.* **1891**, 133; *Z. anal. Ch.* **30** (1891), 699.

sorbiren oder man lässt ihn erst durch eine alkalische Flüssigkeit absorbiren und bestimmt dann das entstandene Chlorid.

1462. II. **Durch directe Wägung.** Theoretisch könnte man den Chlorwasserstoff bestimmen, indem man ihn durch ein tarirtes Natronkalkrohr oder einen tarirten Kaliapparat (siehe Bestimmung der Kohlensäure) leitet und die Gewichtszunahme ermittelt; da aber gewöhnlich Wasserdämpfe zugegen sind, welche man nicht entfernen kann, ohne dass gleichzeitig eine Absorption von Chlorwasserstoff stattfindet, ist das Verfahren unsicher. Ausserdem liegt kein Grund vor, dieses Verfahren dem ebenso einfachen und genaueren Verfahren durch Silbersalz vorzuziehen.

B. Durch Titrimetrie.

1463. I. **Durch Silbernitrat.** Man lässt ein im Ueberschuss abgemessenes Volumen titrirter Silbernitratlösung den Chlorwasserstoff absorbiren und titrirt den Ueberschuss durch Sulfocyanid zurück (§ 1445).

1464. II. **Durch Acidimetrie.** Man bewerkstelligt die Absorption durch eine im Ueberschusse angewandte acidimetrische Lösung und titrirt den Ueberschuss durch eine alkalimetrische Lösung zurück.

C. Durch Gasometrie[1]).

1465. I. **Durch Kaliumhydrat.** Wie alle sauren Gase, kann man den Chlorwasserstoff durch festes (Methode von Bunsen) oder gelöstes Kaliumhydrat (Apparate von Hempel etc.) absorbiren lassen.

1465a. II. **Durch Natriumsulfat**[2]). Um Chlorwasserstoff zu absorbiren, ohne gleichzeitig vorhandene Kohlensäure zu entfernen, bringt man in das Gasgemisch Kugeln von krystallisirtem Natriumsulfat, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$. Wahrscheinlich löst das Krystallwasser dieses Salzes das Gas auf; gleichzeitig entsteht Chlorid und saures Sulfat:

$$Na_2SO_4 + HCl = NaCl + NaHSO_4.$$

Die Absorption ist nicht sehr energisch; man muss daher, um sie vollständig zu machen, mehrere Sulfatkugeln nach einander anwenden.

Bestimmung der Bromide.

A. Durch Wägung.

1466. **Durch Silbersalze.** Man verfährt genau wie bei der Bestimmung der Chloride (§ 1442). Nachdem das Filter verascht und die reducirtes Silber enthaltende Asche mit Salpetersäure behandelt ist, setzt man etwas Bromwasserstoff hinzu, oder, falls solcher fehlt, einfach Bromwasser, und erhitzt zum Schmelzen.

---

[1]) In Rücksicht auf die Löslichkeit des Chlorwasserstoffes in Wasser bewerkstelligt man das Abmessen über Quecksilber.

[2]) Siehe Bunsen: *Gasometrische Methoden.*

B. Durch Titrimetrie.

1467. Die Bromide werden fast ausschliesslich durch Silberverbindungen bestimmt, wie die Chloride; die für diese beschriebenen Verfahren sind für jene direct anwendbar.

Die Genauigkeit dieser Verfahren ist bei den Bromiden mindestens ebenso gross wie bei den Chloriden, da das Silberbromid vollkommen unlöslich ist (siehe § 1020).

Man kann die Bromide, wie die Chloride, auch jodometrisch bestimmen (§ 1450; siehe auch § 1488).

1468. Durch Chlor. Um kleine Mengen von Bromiden, besonders in Gegenwart von Chloriden, zu bestimmen, ist vorgeschlagen[1]), in die Bromidlösung titrirtes Chlorwasser einfliessen zu lassen und dieselbe nach jedem Zusatze des Reagens zum Sieden zu erhitzen, bis das frei gewordene Brom ausgetrieben ist. Der Versuch ist beendet, wenn nach dem Zusatze von Chlor keine Färbung mehr eintritt. Sehr genau ist das Verfahren wohl nicht.

C. Durch Colorimetrie.

1469. Heine[2]) hat vorgeschlagen, die Bromide zu bestimmen, indem man die Färbung einer Aetherlösung, welche man erhält, wenn die wässrige Lösung des Bromides erst mit Aether und dann mit Chlor behandelt und umgeschüttelt wird, mit den Färbungen vergleicht, welche beim Behandeln titrirter Lösungen von Kaliumbromid unter den gleichen Umständen entstehen.

Bestimmung der Jodide.

A. Durch Wägung.

1470. I. **Durch Silbersalze.** Man verfährt wie bei der Bestimmung der Chloride (§ 1442) mit folgenden kleinen Abänderungen:

1. Die Lösung mag sauer, neutral oder alkalisch sein, immer giesst man in dieselbe zuerst die Lösung des Silbersalzes und säuert erst dann, wenn es nöthig ist, an, um das eventuelle Freiwerden von Jod zu vermeiden.

2. Da das Silberjodid durch das Papier nicht reducirt wird, so braucht man die Filterasche nicht mit Salpetersäure zu behandeln etc., trotzdem ist anzurathen, dass man den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter entfernt und letzteres so klein wie möglich wählt.

Man kann auch ein tarirtes Filter anwenden.

1471. II. **Durch Palladiumsalze.** Die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung behandelt man mit Palladochlorid oder Pallado-Natrium-

[1]) L. Figuier: *C. r.* **31** (1850), 898; *Ann. de ch. et de phys.* [3] **33** (1851), 303.

[2]) *J. prakt. Ch.* **36** (1845), 184. — Fehling hat das Verfahren praktisch gefunden: siehe ebendas. **45** (1848), 269.

Chlorid oder endlich mit Palladonitrat. Man überlässt sie ein bis zwei Tage in mässiger Wärme der Ruhe, sammelt den Niederschlag auf einem tarirten Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser aus und wägt ihn nach dem Trocknen bei 100°.

Bequemer ist es, das Palladojodid zu glühen und das reducirte Palladium zu wägen.

1472. III. **Durch Thallonitrat**[1]). Die Alkalijodide können bestimmt werden, indem man sie in concentrirter Lösung mit einem möglichst geringen Ueberschusse von Thallonitrat fällt, das Thallojodid auf einem tarirten Filter sammelt, mit einem Minimum von kaltem Wasser (durch Absaugen) auswäscht, und, bei 100° getrocknet, wägt.

Das Thallojodid ist in Wasser nicht ganz unlöslich; auch sonst kann man das Verfahren nicht zur allgemeinen Anwendung empfehlen.

Seitdem jedoch Jannasch den Ersatz des Thallonitrats durch Thallosulfat empfohlen und ausserdem die vollständige Unlöslichkeit des Thallojodids in kaltem, selbst sehr verdünntem Alkohol — auch bei Anwesenheit von anderen Salzen, z. B. Ammoniumverbindungen — festgestellt hat, ist das Verfahren der Abscheidung des Jods der Alkalijodide in Form von Thallojodid absolut zuverlässig geworden[2]).

1472a. IV. **Als Cuprojodid**[3]). Man fällt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit einer Lösung von Cupro-Ammonium-Chlorid[4]), welche einen solchen Ueberschuss von Ammoniumchlorid enthält, dass das Cuprochlorid durch Wasser nicht gefällt wird.

Das Cuprojodid wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Trocknen gewogen.

1473. V. **Durch Kaliumdichromat**[5]). Man bringt das vollkommen trockene Jodid in einen Tiegel, welcher Kaliumdichromat enthält, mischt die Substanzen und wägt das Ganze; nun erhitzt man bis zum Schmelzen des Gemisches. Jod wird frei (§ 1435, Nr. 14) und seine Menge wird durch die Gewichtsabnahme des Tiegelinhalts gefunden.

Das Verfahren ist nur in Hinsicht auf Kaliumjodid geprüft.

Da das durch die Einwirkung des Jodids auf das Dichromat gebildete Chromioxyd der Menge des Jods proportional ist, kann man auch letzteres bestimmen, indem man die geschmolzene Masse mit Wasser aufnimmt, das Oxyd auf einem Filter sammelt und wägt.

---

[1]) Hübner: *Z. anal. Ch.* **11** (1872), 397.

[2]) Vergl. die Angaben über das Verfahren etc. in Jannasch: *Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanal.*, S. 276 f.

[3]) F. Mohr: *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 366; Emil Fleischer: *Die Titrirmethode als selbständige quantitative Analyse*, S. 73; Zenger: *Arch. der Pharm.* [3] **3** (1873), 137.

[4]) Man erhält diese Lösung, indem man Kupferspäne in der Wärme in einer Lösung von Cuprichlorid und Ammoniumchlorid, welche mit Salzsäure angesäuert ist, digerirt.

[5]) Krutwig: *B.* **17** (1884), 341.

B. Durch Titrimetrie.

1474. I—VII. Die sieben bei der Bestimmung der Chloride angegebenen Verfahren (§§ 1443—1449) sind ohne Aenderung auf die Jodide anwendbar; nur das Sulfocyanid-Verfahren lässt sich etwas vereinfachen.

Da das Silberjodid mit Ferrisulfocyanid nicht reagirt, kann man unmittelbar zurücktitriren, ohne den Niederschlag durch Filtration entfernt zu haben.

Ausser den vorgenannten Verfahren sind noch folgende anwendbar:

1475. VIII. **Durch Kaliumpermanganat**[1]). Die Jodidlösung wird durch eine geringe Menge Kalium- oder Natrium-Carbonat alkalisch gemacht und zum Kochen erhitzt; jetzt lässt man Permanganat bis zur deutlichen und bleibenden Färbung zufliessen und spült das Gemisch in einen geaichten Kolben über. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke auf, mischt durch Umschütteln und lässt absitzen. Schliesslich entnimmt man einen aliquoten Theil und bestimmt darin den Permanganatüberschuss durch Natrium-Hyposulfit oder -Sulfit, deren Werth zum Permanganat man experimentell ermittelt hat.

Den Permanganattiter kann man am besten durch eine bekannte Menge von Kaliumjodid einstellen.

Zur Ermittelung des Werthverhältnisses zwischen der Lösung des Sulfites oder Hyposulfites und der des Permanganates entnimmt man von letzterer 10 cc, setzt etwas Alkalicarbonat hinzu, verdünnt stark mit Wasser und lässt das Reductionsmittel genau bis zur Entfärbung zufliessen.

Eine Variante des Verfahrens besteht darin[2]), dass man das durch die Einwirkung des Permanganats auf das Jodid gebildete Jodat jodometrisch bestimmt (siehe § 1539), nachdem man den Permanganatüberschuss durch etwas Alkohol reducirt und den Niederschlag filtrirt hat.

Die Bestimmung des gebildeten Jodats durch Jodometrie kann auch nach vorheriger Ausfällung desselben durch Baryumchlorid in Form von Baryumjodat geschehen[3]).

1476. IX. **Durch Ferrisalze**[4]). Das Verfahren besteht darin, dass das Jod durch ein Ferrisalz freigemacht (Duflos) und dann durch Natriumhyposulfit bestimmt wird.

---

[1]) Péan de St. Gilles: *C. r.* **46** (1858), 624; W. Reinige: *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 39; Klemp: ebendas. **20** (1881), 248; Mac Culloch: *Ch. Centrbl.* [3] **19** (1888), 419 u. 617.

[2]) M. Gröger: *Z. angew. Ch.* **1894**, 52.

[3]) Sonstadt: *Ch. N.* **26** (1872), 173.

[4]) H. Schwarz: *Nachträge zur ersten Aufl. der prakt. Anleitung zu Maassanalysen* (1853), S. 20. Vergl. G. Topf: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 299; Stortenbecker: das. **29** (1890), 272.

Man bringt das zu untersuchende Jodid mit einem Ueberschusse von ganz nitratfreiem Ferrisalz in einen Destillirkolben, welcher mit einem verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Hahntrichter versehen ist und an dessen Ableitungsrohr sich zunächst ein kleiner Liebig'scher Kühler, dann eine Volhard'sche Vorlage, mit einigen Cubikcentimetern einer concentrirten Lösung von Kaliumjodid beschickt, anschliesst.

Ist der Apparat zusammengestellt, so lässt man die Säure in den Kolben eintreten und erhitzt zum Kochen, bis das frei gemachte Jod übergetrieben ist. Dieses wird vom Kaliumjodid aufgenommen und mit Hyposulfit titrirt.

Man kann auch das (in einem geschlossenen Kolben) in Freiheit gesetzte Jod durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff in diesem ansammeln, die Lösung durch einen Scheidetrichter abziehen und mit Hyposulfit, unter Umschütteln nach jedesmaligem Zusatze, bis zur Entfärbung titriren [1]).

1477. X. **Durch Kaliumarsenat** [2]). Die auf etwa 100 cc verdünnte Jodidlösung wird mit 20 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser) und mit Kaliumarsenat in einen Kolben gebracht, durch welchen man einen Kohlensäurestrom leitet. Man destillirt alsdann die Flüssigkeit auf ein Drittel ihres Volumens ab. Unter diesen Umständen wird das Arsenat reducirt und das Jod verflüchtigt:

$$4\,KH_2AsO_4 + 8\,KJ + 12\,H_2SO_4 = As_4O_6 + 12\,KHSO_4 + 10\,H_2O + 4\,J_2.$$

Man kann nun nach Belieben das übergetriebene und in Kaliumjodid aufgefangene Jod mit Hyposulfit, oder in dem Flüssigkeitsrückstande die entstandene arsenige Säure nach Zusatz eines Ueberschusses von Alkalibicarbonat mit Jod titriren (§§ 1421 ff.). Nach Friedheim und Meyer ist indessen das erstere Verfahren vorzuziehen. Nach denselben Autoren ist das Arsenatverfahren in Gegenwart von Bromiden und Chloriden empfindlich, in so fern, als auch diese das Arsenat reduciren, wenn die Flüssigkeit zu concentrirt ist.

1478. XI. **Durch salpetrige Säure und Schwefelkohlenstoff** [3]). Man setzt das Jod durch ein Alkalinitrit und verdünnte Schwefelsäure in Freiheit, sammelt es durch Ausschütteln in Schwefelkohlenstoff [4]) an und bestimmt es, wie oben bei der Anwendung von Ferrisalzen (§ 1476) am Schlusse angegeben ist.

---

[1]) A. Villiers und M. Fayolle: *Bull. Soc. ch.* [3] **11** (1894), **544**.

[2]) Gooch und Browning: *Sill. Am. J.* [3] **39** (1890), 188; *Z. anorg. Ch.* **4** (1893), 178; *Z. anal. Ch.* **30** (1891), 60; Friedheim und Meyer: *Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 407.

[3]) R. Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., I, S. 482 u. 695. — Grange empfahl Untersalpetersäure (Stickstoffdioxyd): *J. prakt. Ch.* **55** (1852), 157; vergl. auch R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **5** (1866), 318.

[4]) Chloroform ist nach Finkener (Rose-Finkener: *Handb. d. anal. Ch.* II, 628) nicht anwendbar, weil es salpetrige Säure absorbirt.

1479. XII. **Durch Chlorwasser oder Natriumhypochlorit**[1]). Dieses alte Verfahren besteht darin, dass man in die angesäuerte Jodidlösung titrirtes Chlorwasser oder eine titrirte Lösung von Hypochlorit einfliessen lässt. Zu Beginn der Reaction wird Jod ausgeschieden und dieses wird im weiteren Verlaufe in Jodsäure übergeführt. Wendet man Stärkelösung als Indicator an, so ist das Ende der Reaction genau an dem Aufhören der Blaufärbung zu erkennen. Als Indicator sind auch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff (einige Tropfen) vorgeschlagen.

C. Durch Colorimetrie.

1480. I. **Durch Palladochlorid**[2]). Spuren von Jod kann man bestimmen, indem man die Lösung mit Palladochlorid in kleinem Ueberschusse behandelt und den schwärzlichen Farbenton mit Färbungen vergleicht, welche man mit demselben Reagens und titrirten Kaliumjodidlösungen erhält.

1481. II. **Durch salpetrige Säure**[3]). Man behandelt die Jodidlösung mit einem Alkalinitrit und verdünnter Schwefelsäure, darauf schüttelt man sie mit einem abgemessenen Volumen von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff aus. Die Farbe, welche das eine oder das andere dieser Lösungsmittel annimmt, vergleicht man mit der Färbung, welche demselben Volumen desselben Lösungsmittels durch eine in genau gleicher Weise behandelte titrirte Jodidlösung mitgetheilt wird.

Man kann zum Vergleiche auch direct die Braunfärbung benutzen, welche die Flüssigkeit durch sehr geringe Mengen gelösten Jods annimmt; es ist jedoch zu beachten, dass die Löslichkeit des Jods in der Flüssigkeit unter den obwaltenden Umständen in der Regel eine sehr geringe sein wird; deshalb wird die Anwendung eines der vorher genannten Lösungsmittel vorzuziehen sein.

Scheidungsverfahren.

Chlor der Chloride und freies Chlor.

1482. Man bestimmt das freie Chlor titrimetrisch (§ 1407 ff.) in einer Probe und das gesammte Chlor in einer anderen Probe; durch die Differenz erhält man das gebundene Chlor.

Zur Bestimmung des gesammten Chlors behandelt man das Gemisch mit schwefliger Säure oder mit einer Sulfitlösung oder mit irgend einem passenden Reductionsmittel und oxydirt dann einen eventuellen Ueber-

---

[1]) Golfier-Besseyre nach einem Citat in H. Schwarz, *Nachträge etc.*, S. 18; A. und F. Dupré: *Ann.* **94** (1855), 465.

[2]) Herapath: *Phil. Mag.* [4] **6** (1853), 185.

[3]) Köttstorfer: *Z. anal. Ch.* **17** (1878), 307; M. T. Lecco: ebendas. **35** (1896), 318; A. Gautier: *Bull. Soc. ch.* [3] **21** (1899), 456; P. Bourcet: ebendas. 554. Vergl. auch § 1427.

schuss des Reductionsmittels mit Permanganat. Man erhält so das gesammte Chlor in Form von Chlorid, welches nach einem der bekannten Verfahren zu bestimmen ist.

Man kann die Ueberführung des Chlors in Chlorid auch sehr einfach durch Zusatz von Ferrosulfat oder von Wasserstoffsuperoxyd erreichen.

Chlor der Chloride und Metalle.

1483. 1. Lösliche Chloride. Als allgemeine Regel gilt, die Metalle in einer besonderen Probe nach den gewöhnlichen Methoden zu bestimmen und zwar entweder direct, wenn die Gegenwart von Chlor, wie das gewöhnlich der Fall ist, nicht nachtheilig wirkt, oder erforderlichen Falles nach Ueberführung der Chloride in Sulfate oder Nitrate durch Abrauchen mit Schwefelsäure bez. mit Salpetersäure.

In einer zweiten Probe bestimmt man das Chlor durch Silbernitrat auf gewichtsanalytischem oder auf titrimetrischem Wege, entweder direct oder, in manchen Fällen, nach Abscheidung des Metalles.

Das letztere Verfahren muss in Gegenwart von Chromiverbindungen, von Quecksilber (Mercurisalz), Zinn, Antimon, Platin und Palladium angewandt werden.

Das Chrom scheidet man durch Ammoniak ab; man kann es aber auch dadurch unschädlich machen, dass man es durch Wasserstoffsuperoxyd in Chromsäure überführt. Quecksilber, Antimon, Zinn, Platin und Palladium werden durch Fällung entweder als Sulfide durch Schwefelwasserstoff oder als Metalle durch Zink oder Cadmium entfernt. Palladium und Platin können auch durch Magnesium oder ein Formiat als Metalle gefällt und entfernt werden.

1484. 2. Unlösliche Chloride. Soll das Chlor in einer Substanz, welche Siberchlorid enthält, bestimmt werden, so schmilzt man sie in einem Porzellantiegel mit einem Alkalicarbonate; man erhält dadurch metallisches Silber und eine Masse, welche das Chlor als lösliches Alkalichlorid enthält. Man muss sich hüten, beim Schmelzen eine zu hohe Temperatur, bei welcher Alkalichlorid verflüchtigt werden könnte, anzuwenden.

Man kann das Silberchlorid auch zersetzen, indem man es in einem Wasserstoffstrome erhitzt und den sich bildenden Chlorwasserstoff in der Lösung eines Alkalihydrates auffängt.

Endlich kann man das Silberchlorid in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure mit Eisen, Zink oder Cadmium behandeln; das Chlor tritt an das zur Reduction angewandte Metall und das Silber wird zu Metall reducirt.

Dieselben Verfahren sind, *mutatis mutandis*, zur Zersetzung des violetten, sublimirten, unlöslichen Chromichlorides anwendbar[1]).

[1]) Ueber die Zersetzung des violetten Chromichlorides durch Zink vergl. Meineke: *Ann.* **261** (1891), 370.

Mercurochlorid wird leicht in der Wärme durch eine Lösung von Alkalihydrat zersetzt.

Bleichlorid giebt beim Behandeln mit einer Lösung von Natriumbicarbonat Natriumchlorid und Bleicarbonat, welches man durch Filtration entfernt. Man kann auch das Blei durch Cadmium, Zink oder Magnesium reduciren und das gebildete lösliche Chlorid des betreffenden Metalles durch Lösen in der genügenden Menge Wasser entfernen.

Brom der Bromide und freies Brom.

1485. Man verfährt wie bei der Scheidung der entsprechenden chlorirten Stoffe.

Bromid und Chlorid.

1486. Vorbemerkung. Die anzuwendenden Verfahren lassen sich in directe und indirecte Verfahren scheiden.

Die ersteren beruhen im Allgemeinen darauf, dass aus dem Gemische durch geeignete Reagentien Brom entwickelt und in irgend einer Form bestimmt wird, während andererseits das unverändert gebliebene Chlorid nach Entfernung des Broms zur Bestimmung gelangt. In manchen Fällen ist es vorzuziehen, das Bromid durch Differenz zu bestimmen, indem man in einer Probe Bromid und Chlorid zusammen, in einer zweiten Probe das Chlorid allein, nach Entfernung des Broms, durch Silbernitrat fällt.

Wir werden bei den directen Verfahren im Allgemeinen nur die Mittel bezeichnen, durch welche das Brom entwickelt wird; die Bestimmung des Broms ergiebt sich aus den §§ 1410 und 1411 bez. aus den Stellen, auf welche dort verwiesen wird.

Bei den indirecten Verfahren werden Bromid und Chlorid zusammen durch Silbernitrat bestimmt und der gemischte Niederschlag in eine einheitliche Substanz umgewandelt, deren Gewicht ebenfalls festgestellt wird.

A. Directe Verfahren.

1487. I. **Durch Kaliumpermanganat**[1]). Berglund[2]) entwickelt aus der etwa 50 cc betragenden Lösung des Gemisches das Brom, indem er in der Kälte Kaliumpermanganat und Kaliumbisulfat einwirken lässt:

$$6\,KBr + K_2Mn_2O_8 + 8\,KHSO_4 = 3\,Br_2 + 2\,MnO_2 + 8\,K_2SO_4 + 4\,H_2O.$$

Er treibt das Brom mittels eines kalten Luftstromes in eine Natronhydrat und etwas Ammoniak enthaltende Vorlage über. Das letztere

[1]) Wir wollen nur erwähnen, dass von Berzelius ein umständliches Verfahren beschrieben ist, und verweisen hinsichtlich desselben auf Rose-Finkener: *Handb. d. anal. Ch.* II, 621.

[2]) *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 184.

Reagens soll etwa entstandenes Hypobromit in Bromid umwandeln. Wir werden später sehen, dass der gleiche Zweck auch durch Wasserstoffsuperoxyd oder ein Alkalisulfit erreicht werden kann. Das in der Vorlage gesammelte Bromid wird durch Silbernitrat bestimmt und ebenso das unzersetzt gebliebene Chlorid, nachdem die in dem Destillirkolben zurückgebliebene Flüssigkeit, welche von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd getrübt ist, zur Zersetzung des überschüssigen Permanganats mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd oder mit Natronlauge und Alkohol behandelt und sodann filtrirt worden ist. Nach den von Berglund mitgetheilten Beleganalysen ist eine Entwickelung von Chlor in der Kälte nicht zu befürchten.

Diese Angabe trifft aber vielleicht nicht für jedes Mengenverhältniss von Bromid zu Chlorid zu, und es wäre daher z. B. für den Fall, dass in dem Gemische das Chlorid stark überwiegt, nicht unmöglich, dass mit den letzten Theilen des Broms auch etwas Chlor in die Vorlage übergetrieben wird. Man behandelt deshalb besser den Inhalt dieser Vorlage in der gleichen Weise, wie das ursprüngliche Gemisch von Bromid und Chlorid, und erhält jetzt in einer neuen Vorlage reines Bromid.

White[1]) und nach ihm Schierholz[2]) bewirken die Zersetzung des Bromides durch Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat in der Wärme und treiben das entwickelte Brom durch Wasserdampf in die Vorlage über. Es scheint, dass nach diesem Verfahren die Zersetzung des Bromides nicht vollständig gelingt.

Weiss[3]) verwendet statt des Aluminiumsulfates Ferrosulfat.

P. Jannasch und K. Aschoff[4]) dürften dem Permanganatverfahren die bis jetzt geeignetste Form gegeben haben, indem sie das Reagens in Gegenwart von Essigsäure anwenden. Die ziemlich concentrirte, höchstens 50 cc einnehmende Lösung des Gemisches wird mit Permanganat und ganz reiner[5]) Essigsäure behandelt und das entwickelte Brom wird durch einen Wasserdampfstrom in eine Vorlage übergetrieben, welche ein Alkalihydrat und Wasserstoffsuperoxyd (oder auch wohl Alkalisulfit) enthält.

Das alkalische Wasserstoffsuperoxyd ist zur Reduction von Sauerstoffsäuren des Broms bez. von Alkalihypobromit (oder gar von Alkalibromat), wie es sich hier in der Vorlage bilden kann, von Lenssen[6]) empfohlen worden:

$$NaBrO + H_2O_2 = NaBr + H_2O + O_2 \quad \text{oder}$$
$$NaBrO_3 + 3\,H_2O_2 = NaBr + 3\,H_2O + 3\,O_2.$$

---

[1]) *Ch. N.* **57** (1888), 283, u. **58** (1888), 229.

[2]) *Monatsh. Ch.* **13** (1892), 1.

[3]) *Rep. anal. Ch.* **5** (1885), 238.

[4]) *Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 144.

[5]) Auf Beimengungen, wie z. B. Furfurol, wirkt Brom ein, so dass die Resultate, je nach den vorhandenen Mengenverhältnissen, bis zu 0,5 % zu niedrig werden können.

[6]) *J. prakt. Ch.* **81** (1860), 276.

Jannasch und Kölitz geben ferner an[1]), dass Alkaliacetat ungünstig, Sulfate und Nitrate dagegen günstig auf die Entwickelung des Broms wirken. Ist die zu untersuchende Lösung alkalisch, so wird sie genau mit Schwefelsäure oder Salpetersäure neutralisirt und dann die erforderliche Menge Essigsäure hinzugegeben.

1487a. II. **Durch Bleisuperoxyd und Essigsäure.** Dieses von Vortmann[2]) vorgeschlagene Verfahren beruht darauf, dass aus den Bromiden durch Bleisuperoxyd und verdünnte Essigsäure das Brom frei gemacht wird. Wendet man eine Essigsäure an, welche nicht concentrirter als 2 bis 3 %ig ist, so kann die Zersetzung in der Wärme geschehen und das Brom mit Hülfe eines Wasserdampfstromes ausgetrieben werden, ohne dass die Chloride eine Veränderung erleiden.

1487b. III. **Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure.** Dechan[3]) benutzt zur Zersetzung Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Nach Friedheim und Meyer[4]) werden nur die Bromide zersetzt, wenn man in der Weise arbeitet, dass man das Gemisch der Halogenide mit 20 gr Kaliumdichromat und 20 cc verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) zu 200 cc verdünnt, dann erwärmt und auf 140 cc einkocht.

Carnot[5]) wendet zu dem gleichen Zwecke ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure an.

1487c. IV. **Durch Ammoniumpersulfat.** R. Engel[6]) hat vorgeschlagen, das Brom durch Ammoniumpersulfat frei zu machen und bei 70 bis 80° durch einen Luftstrom auszutreiben.

Es geht bei diesem Verfahren nicht an, das Brom von Kaliumjodid absorbiren zu lassen und das ausgeschiedene Jod zu titriren, weil die grossen Mengen gleichzeitig übergehenden Sauerstoffes zersetzend auf das Kaliumjodid wirken. Der Autor fängt das Brom in schwefliger Säure bez. in einem Alkalisulfite auf und bestimmt das entstandene Bromid gewichtsanalytisch.

1487d. V. **Durch Jodsäure**[7]). Jodsäure und Bromwasserstoff reagiren auf einander in dem Sinne:

$$2\,HJO_3 + 10\,HBr = J_2 + 5\,Br_2 + 6\,H_2O.$$

---

[1]) *Z. anorg. Ch.* **15** (1897), 66. F. W. Küster erläutert dieses Verhalten auf Grund der Ionentheorie: *Verh. der Ges. dtsch. Naturf. u. Aerzte, 70. Vers. zu Düsseldorf 1898*, 91; *Ch. Centrbl.* **69** ([5] **2**, 1898), II, 311.

[2]) Vortmann: *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 565, und **25** (1886), 172. Vergl. auch Berglund: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 184.

[3]) *J. ch. Soc.* **49** (1886), 682.

[4]) *Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 417.

[5]) *C. r.* **126** (1898), 187.

[6]) *C. r.* **118** (1894), 1267.

[7]) Stephan Bugarski: *Z. anorg. Ch.* **10** (1895), 387. — Da die Reaction zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff unregelmässig verläuft, wenn letzteres Salz nicht in mindestens molekularer Menge vorhanden ist, ist das Verfahren mit besonderer Vorsicht anzuwenden, wenn das zu untersuchende Gemisch Jodid enthält.

Dagegen ist die Jodsäure bei geeigneter Verdünnung (in Bezug auf Chlor mindestens $^1/_{10}$ normal) ohne jede Einwirkung auf die Chloride.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: Die genügend saure Lösung der Halogenide erwärmt man mit überschüssigem Kaliumjodat und die frei werdenden Halogene werden mit einem Wasserdampfstrome in einer Vorlage mit Kaliumjodid aufgefangen; das gesammte, d. h. das in die Vorlage übergetriebene und das in der Vorlage aus Kaliumjodid ausgeschiedene Jod wird titrirt. Nach der oben angegebenen Zersetzungsformel entspricht jedoch nur ein Theil, und zwar $^5/_6$ des gefundenen Jods dem entwickelten Brom, worauf bei der Berechnung Rücksicht zu nehmen ist.

Der Autor fand, dass bei starkem Vorwalten von Bromwasserstoff ein Theil des übergehenden Broms wieder in Bromwasserstoff, welcher natürlich aus dem Kaliumjodid kein Jod ausscheidet, umgewandelt wird. Er empfiehlt in diesem Falle, eine bestimmte Menge Jodat anzuwenden und nach beendigter Zersetzung den Ueberschuss von Jodat gemäss der Reaction

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

jodometrisch zu bestimmen. Das Chlor würde schliesslich bestimmt werden, nachdem das überschüssige Kaliumjodid durch Nitrit zerstört worden ist.

B. Indirecte Verfahren.

1488. I. **Durch Umwandlung der gefällten Silberhalogenide in metallisches Silber.** Man fällt Brom und Chlor durch Silbernitrat und wägt das erhaltene Gemisch von Silberbromid und Silberchlorid. Erhitzt man es dann in einem Wasserstoffstrome, so wird es zu metallischem Silber reducirt, welches ebenfalls gewogen wird. Die so erhaltenen Daten gestatten die Berechnung der Gewichte an Chlor und Brom.

Man kann auch die Silbersalze elektrolytisch reduciren, entweder nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure [1]) oder nach Auflösen in Kaliumcyanid [2]).

Ferner kann man die Reduction durch Zink oder besser durch Cadmium bewerkstelligen (siehe § 1006).

Das reducirte Silber muss sich in verdünnter Salpetersäure völlig klar lösen.

1489. II. **Durch Titrimetrie.** Wenn es die Natur der zu analysirenden Substanzen gestattet, kann man auch titrimetrisch verfahren, indem man, unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator, ermittelt, welches Volumen einer titrirten Silberlösung oder, mit anderen Worten, welches Gewicht von Silber zur genauen Ausfällung des Bromides und Chlorides erforderlich ist. Nun setzt man etwas Salpetersäure hinzu, um die geringe Menge mitgefällten Silberchromates zu entfernen, sammelt

[1]) Kinnicut: *Am. ch. J.* **4** (1883), 22.
[2]) Whitfield: das. **8** (1887), 421.

den gemischten Niederschlag der Silberhalogenide auf einem Filter und bestimmt sein Gewicht.

1490. III. **Durch Umwandlung der gefällten Silberhalogenide in Silberchlorid.** Das Gemisch der gefällten und gewogenen Halogenide wird in einem Porzellanschiffchen, das man in ein Rohr aus schwerschmelzbarem Glase geschoben hat, unter Zuleitung eines Chlorstromes erhitzt. Das Silberbromid wird zersetzt und in Chlorid umgewandelt. Durch die Umsetzung treten 35,37 Th. Chlor an die Stelle von 79,76 Th. Brom; der Differenz, 79,76 — 35,37 = 44,39, entsprechen daher 187,42 Th. Silberbromid. Bestimmt man also durch eine neue Wägung den Gewichtsverlust, welchen die Silbersalze erlitten haben, so kann man leicht das Gewicht des Silberbromides berechnen und man erhält aus der Differenz das Gewicht des Chlorides.

Abgesehen von der Unbequemlichkeit, welche jedes Arbeiten mit Chlorgas mit sich bringt, ist dieses Verfahren unter den indirecten das weitaus empfehlenswertheste.

Man hat auch versucht, das Chlorgas durch das bequemer zu handhabende Chlorwasserstoffgas zu ersetzen; jedoch erfolgt die Umwandlung des Silberbromides in Silberchlorid viel langsamer als durch Chlor[1]) und deshalb ist die Anwendung des letzteren vorzuziehen.

Brom der Bromide und Metalle.

1491. Für diese Bestimmungen gilt das bei den Chloriden Gesagte (§§ 1483 u. 1484).

Jod der Jodide und freies Jod.

1492. Man bestimmt das freie Jod in einer besonderen Probe titrimetrisch (§§ 1413 ff.) und in einer zweiten Probe die Gesammtmenge des Jods, nachdem man das freie Jod durch schweflige Säure, durch Alkalisulfit oder durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd[2]) in Jodid umgewandelt hat.

Jodid und Bromid.

1493. Vorbemerkung. Die Scheidung der Jodide und Bromide lässt sich ebenfalls direct und indirect ausführen (siehe § 1486). Die directen Verfahren beruhen zum Theil auf Fällung des Jods, während bei einer anderen Kategorie das Jod in Freiheit gesetzt und durch Destillation vom unverändert gebliebenen Bromide getrennt wird. Es hängt von den Umständen ab, ob man das destillirte Jod unmittelbar oder durch ein Differenzverfahren bestimmen will.

---

[1]) Nicht veröffentlichte, von Dr. Nihoul im Laboratorium von Professor De Koninck ausgeführte Versuche.

[2]) Dieses Reagens wurde von Lenssen angewandt, um das sich bildende Jodat zu zerstören (*J. prakt. Ch.* **81** (1860), 276) (vergl. § 1487).

1493a. I. **Durch Palladochlorid.** Man fällt Brom und Jod gemeinschaftlich durch Silbernitrat und bestimmt das Gewicht dieses Niederschlages. In einer besonderen Probe bestimmt man das Jod durch Palladochlorid (§ 1471). Das Gewicht des Broms findet man durch Differenz.

1494. II. **Durch Thallonitrat**[1]). In einem Gemische von Bromid und Jodid der Alkalimetalle kann man zunächst das Jod als Thallojodid (§ 1472) und dann im Filtrate das Brom als Silberbromid bestimmen.

Man tropft die Thallonitratlösung langsam unter beständigem Umrühren in die ziemlich concentrirte Halogenidlösung, bis man einen weissen, von Thallobromid herrührenden Niederschlag entstehen sieht; man bringt diesen durch vorsichtigen Wasserzusatz wieder zum Verschwinden und filtrirt.

1495. III. **Durch salpetrige Säure**[2]). Man bringt eine verdünnte Lösung des Gemisches mit Schwefelsäure und einem chlorfreien Alkalinitrit, von welchem man jedoch einen grossen Ueberschuss vermeidet, in einen Destillirapparat, leitet einen Strom von Wasserdampf ein und fängt sowohl das frei werdende Jod, als die sich entwickelnden nitrosen Dämpfe in einer mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung von Alkalihydrat auf. Diese führt die salpetrige Säure in Salpetersäure und das Jod in Jodid über. Das Bromid bleibt unzerlegt im Destillirkolben.

1496. IV. **Durch Ferrisalze**[3]). Man behandelt das Gemisch in einem Destillirapparate mit einer sauren Lösung von Ferrisulfat, treibt das frei werdende Jod durch Kochen über, fängt es in einer vorgelegten Kaliumjodidlösung auf und bestimmt es titrimetrisch.

Das Ueberdestilliren des Jods lässt sich durch Anwendung eines Stromes von Wasserdampf beschleunigen.

Wenn man die Destillation unterbricht, sobald keine Spur von Joddämpfen mehr zu beobachten ist, so bleibt das Bromid vollständig im Destillirkolben zurück (siehe § 587, Bd. I, S. 459 f., u. § 603, Bd. I, S. 474); es kann dann durch Silbernitrat bestimmt werden.

1497. V. **Durch Kaliumarsenat.** Die Gegenwart von Bromid ist der Bestimmung des Jods nach dem oben (§ 1477) beschriebenen Verfahren durch Kaliumarsenat nicht hinderlich. Man bestimmt das Jod in dieser Weise in einer besonderen Probe und fällt in einer anderen Probe das Jodid und Bromid zusammen durch Silbernitrat. Die Menge des Bromides erhält man aus der Differenz.

1498. VI. **Indirecte Bestimmung.** Man fällt durch Silbernitrat und wägt das Gemisch von Silberjodid und Silberbromid. Darauf erhitzt man dasselbe in einem Chlorstrome, welcher das Ganze in Silberchlorid umwandelt. Durch Wägen desselben erhält man das Gewicht des im

---

[1]) Hübner und Frerichs: *Z. anal. Ch.* **11** (1872), 400.

[2]) Gooch und Ensign: *Sill. Am. J.* [3] **40** (1890), 145; Jannasch und Aschoff: *Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 144 und 245.

[3]) Duflos: siehe § 587.

Gemische enthaltenen Silbers. Aus diesen Daten lassen sich Brom und Jod berechnen.

Man erhält dasselbe Resultat, wenn man durch Fällen mittels einer titrirten Silberlösung das zur Ueberführung der Halogene in die Silberverbindungen erforderliche Silber ermittelt (§ 1489) und dann das Gewicht dieses Niederschlages bestimmt.

Man kann auch das Silber in dem gewogenen Niederschlags-Gemisch elektrolytisch oder durch Reduction mittels Cadmium bestimmen (siehe § 1488).

1499. VII. **Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure**[1]). Man erhitzt das Gemisch von Silberbromid und Silberjodid in einem Destillirapparate mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Das Brom wird frei, während das Jod in Jodsäure übergeführt wird (vergl. § 1435, Nr. 15).

Das abdestillirte Brom wird in einer mit den bekannten Reagentien beschickten Vorlage in Bromid übergeführt und als Silberbromid oder nach Auffangen in Kaliumjodid jodometrisch bestimmt.

Die zurückgebliebene Jodsäure wird durch schweflige Säure zu Jodwasserstoff reducirt und als Silberjodid bestimmt.

1499a. VIII. **Durch nitrose Schwefelsäure**[2]). Man behandelt das Gemisch mit nitroser Schwefelsäure in der Kälte. Das frei gewordene Jod trennt man von dem unzersetzt gebliebenen Bromide durch Ausschütteln mit Chloroform und bestimmt es durch Natriumhyposulfit.

Jodid und Chlorid.

1500. In dieser Scheidung kann man die Verfahren, welche wir bei der Scheidung der Jodide und Bromide angegeben haben, benutzen[3]). Wendet man die Fällung des Jods als Palladojodid an, so kann man Palladonitrat benutzen, dann das Palladium im Filtrate durch Schwefelwasserstoff fällen, den Ueberschuss an letzterem durch Zusatz von Ferrisulfat zerstören und in dem vom Palladosulfide und Schwefel getrennten Filtrate das Chlor bestimmen. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass man das Palladium einfacher durch Magnesium oder durch ein Formiat fällen kann (§ 1483).

Das indirecte Verfahren (§ 1490) kann man wieder in folgender Weise anwenden. Man fällt und wägt gemeinschaftlich Silberjodid und Silberchlorid, erhitzt das Gemisch in einem Chlorstrome und wägt abermals. Der Gewichtsverlust wird durch Ersatz von 126,54 Th. Jod durch

---

[1]) Macnair: *J. ch. Soc.* **63** (1893), 1051. Das Verfahren ist auch auf die Scheidung von Chloriden und Jodiden anwendbar. Voraussichtlich wird sich das Kaliumdichromat durch Chromsäureanhydrid ersetzen lassen. Siehe auch H. Baubigny: *C. r.* **127** (1898), 1219, und **128** (1899), 51.

[2]) Carnot: *C. r.* **126** (1898), 187.

[3]) Ueber die Scheidung als Thallojodid siehe Hübner und Spezia: *Z. anal. Ch.* **11** (1872), 397; Jannasch und Aschoff: *Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 248.

35,37 Th. Chlor veranlasst; man kann aus ihm das Gewicht des Silberjodides berechnen und findet dann das Gewicht des Silberchlorides aus der Differenz.

Bougault[1]) wandelt den gemischten Niederschlag durch Behandeln mit Schwefelsäure und Zink in metallisches Silber um und berechnet aus dem Gewichte des Metalles die beiden Halogene (siehe § 1488).

Endlich kann man in einem Gemisch von Alkalijodid und Alkalichlorid Jod und Chlor[2]) in der Weise scheiden, dass man das Jod durch Schmelzen mit Kaliumdichromat aus dem entstandenen Gewichtsverlust (§ 1473) bestimmt, dann die Masse mit Wasser auslaugt, die Lösung abfiltrirt, mit Salpetersäure ansäuert und schliesslich das Chlor durch Silbernitrat bestimmt.

Jodid, Bromid und Chlorid.

1501. Um in einem Gemische von löslichen Jodiden, Bromiden und Chloriden Jod, Brom und Chlor zu bestimmen, muss man die Verfahren, welche wir vorstehend für zwei dieser Halogenverbindungen angegeben haben, in geeigneter Weise combiniren.

Unter den verschiedenen Combinationen heben wir folgende hervor.

1502. I. In einer besonderen Probe fällt man alle drei Halogene durch Silbernitrat und wägt das Niederschlagsgemisch.

In einer zweiten Probe bestimmt man das Jod durch Palladochlorid.

Nach Entfernung des Palladiums (§ 1500) fällt man das Filtrat mit Silbernitrat, wägt den aus Chlorid und Bromid des Silbers bestehenden Niederschlag, glüht ihn in einem Chlorstrome und wägt abermals; die ermittelte Gewichtsdifferenz giebt das Mittel für die Berechnung des Broms.

Man hat sonach Jod und Brom und kann daraus ihre Silberverbindungen berechnen; zieht man die Summe dieser von dem zuerst ermittelten Gewichte der drei Silberhalogenide ab, so erhält man das Silberchlorid.

1502a. II. Man bestimmt das Jod durch Ferrisulfat (§ 1476) und in dem Rückstande das Chlor und das Brom durch Silbernitrat (§§ 1488 ff.), wobei zu bedenken ist, dass das im Rückstande befindliche Ferrosulfat auf Silbernitrat reducirend wirkt.

1503. Bemerkung. Die Zahl der zur Aufsuchung und Scheidung der Chloride, Bromide und Jodide vorgeschlagenen Verfahren ist ziemlich beträchtlich; wir haben von ihnen nur einen Theil beschrieben. Ausser auf der Anwendung der Silber-, Pallado- und Thallosalze beruhen sie im Allgemeinen auf der Freimachung von Jod oder Brom durch verschiedene, mehr oder weniger energisch wirkende Oxydationsmittel in Gegenwart saurer Substanzen.

---

[1]) *J. de pharm. et de chim.* [6] **10** (1899), 18.

[2]) Krutwig: *B.* **17** (1884), 341.

Als Oxydationsmittel hat man die Superoxyde des Bleis, Mangans und Baryums angewandt, ferner das Chlor, die Chromate und das Kaliumpermanganat, die Alkalinitrite, nitrose Schwefelsäure, Natriumhypochlorit, Monokaliumarsenat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, die Ferrisalze und Jodsäure.

Als saure Substanzen sind mehr oder weniger verdünnte Schwefelsäure, die sauren Sulfate des Kaliums und Natriums, Aluminiumsulfat und Essigsäure in Vorschlag gebracht worden. Andere organische Säuren könnten noch versucht werden.

Alle diese Verfahren in ihren Einzelheiten zu beschreiben, würde uns zu weit führen; wir glauben vielmehr, uns auf den theoretischen Hinweis und die Litteraturangabe[1]) beschränken zu können.

Es sind noch die Verfahren zum Zwecke einer Concentration der Jodide und Bromide in Lösungen, welche von beiden verhältnissmässig nur geringe Mengen, aber grosse Mengen von Chloriden enthalten (Mineralwasser z. B.), anzuführen. Diese Verfahren beruhen darauf, dass man die Chloride durch starken Alkohol, in welchem Chloride sehr wenig, Bromide und Jodide dagegen leicht löslich sind, abscheidet, oder darauf, dass, wenn man eine solche Lösung nach und nach durch Silbernitrat fractionirt fällt, sich in den ersten Fractionen das Jodid ansammelt, dann das Bromid ausfällt und an letzter Stelle erst das Chlorid[2]).

Jod der Jodide und Metalle.

1. Lösliche Jodide.

1504. Bemerkung. Hat man ausschliesslich mit Alkalimetallen zu thun, so kann man das Jod in einer besonderen Probe beliebig nach einem der beschriebenen Verfahren bestimmen; dasselbe gilt auch von den Metallen der alkalischen Erden. Vielleicht ist aber bei diesen das Dichromatverfahren (§ 1473) nicht anwendbar; zur Zeit ist wenigstens noch nicht festgestellt, ob die betreffenden Jodide durch Schmelzen mit Dichromat vollständig zerlegt werden.

In einer anderen Probe werden die Metalle nach den üblichen Verfahren bestimmt, entweder direct oder nach Ausscheidung des Jods (bei der Bestimmung des Kaliums und Ammoniums durch Wasserstoffplatinchlorid) durch Silbernitrat oder Silbersulfat oder durch Schwefelsäure.

[1]) Vortmann: *B.* **13** (1880), 325, u. **15** (1882), 1106, und *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 565, u. **25** (1886), 172; Müller und Kircher: *B.* **15** (1882), 812; E. Hart: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 182; Berglund: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 184; Friedheim und Meyer: *Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 406; Gooch und Browning: *Sill. Am. J.* [3] **39** (1890), 188; Gooch und Brooks: ebendas. **40** (1890), 283; Jannasch und Aschoff: *Z. anorg. Ch.* **1** (1892), 144 u. 245; White: *Ch. N.* **57** (1888), 187; Weiss: *Rep. anal. Ch.* **5** (1885), 238, u. A. m. Für die Bibliographie siehe besonders Friedheim und Meyer: l. cit.

[2]) Fehling: *J. prakt. Ch.* **45** (1848), 272; Field: *Quart. J. chem. Soc.* **10** (1863), 234; Siewert: *J. prakt. Ch.* **104** (1868), 328; Huschke: *Z. anal. Ch.* **7** (1868), 434.

Für die anderen Metalle wendet man besser eins der folgenden Verfahren an.

1505. I. **Durch Silbernitrat.** Man bestimmt das Jod gewichtsanalytisch durch Silbernitrat (§ 1470) entweder direct, oder, wie bei einigen entsprechenden Chloriden (§ 1483), nach Abscheidung des Metalles.

Das Metall bestimmt man entweder in derselben Probe, nachdem man den Silberüberschuss durch Salzsäure entfernt hat, oder, und das ist oft vorzuziehen, in einer besonderen Probe.

1506. II. **Durch Ferrisalze.** Die Ferrisalze dienen dazu, das Jod in einer besonderen Probe aus den Jodiden frei zu machen und, nach Austreibung durch Destillation, in der Vorlageflüssigkeit zu bestimmen (§ 1476), während das Metall entweder direct oder nach Zersetzung des Jodides durch Schwefelsäure oder Salpetersäure bestimmt wird.

2. Unlösliche Jodide.

1507. Die unlöslichen Jodide werden durch Kochen mit der Lösung eines Alkali-Hydrates oder -Carbonates oder durch Schmelzen mit einem Alkalicarbonate zerlegt.

Die Jodide des Quecksilbers können auch durch Behandeln mit einer concentrirten Lösung von Natriumsulfid, welcher man etwas Natriumhydrat zugesetzt hat, bis zum Auflösen des anfangs entstandenen Mercurisulfides, zerlegt werden; das Sulfomercurat wird dann durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Der gebildete und in Lösung gebliebene Schwefelwasserstoff wird durch einige Tropfen Cadmiumsulfat entfernt, damit er der schliesslichen Bestimmung des Jods im Filtrate der Sulfide, welche nach einem beliebigen Verfahren ausgeführt werden kann, nicht hinderlich wird.

Eigenschaften der Hypochlorite.

1508. 1. Die Hypochlorite entsprechen der nur in wässriger Lösung bekannten unterchlorigen Säure, HClO; den Hypochloriten sind die entfärbenden Chloride (z. B. Chlorkalk), die auch öfter als Bleichchloride bezeichnet werden, nahe verwandt; diese verhalten sich wie ein Gemisch von Hypochlorit, Chlorid und Hydrat. Alle diese Verbindungen sind farblos.

Die einzigen Hypochlorite und Bleichchloride von Wichtigkeit sind diejenigen des Kaliums[1]), des Natriums[2]), des Calciums[3]) und des Zinks[4]);

[1]) Eau de Javelle.
[2]) Liquor Labarraque (Eau de Labarraque).
[3]) Chlorkalk.
[4]) Varrentrapps entfärbendes Salz.

sie sind auch die beständigsten. Man erhält sie im Gemisch mit Chloriden, wenn man die betreffenden Metalloxyde oder -Hydroxyde in der Kälte, theils in fester Form, theils in verdünnter wässriger Lösung oder Suspension mit Chlor behandelt, z. B.:

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O.$$

Das Hypochlorit des Ammoniums ist nicht bekannt.

2*. Die Hypochlorite zersetzen sich äusserst leicht, so z. B. allmählich schon bei Luftzutritt. Hierbei wird durch die Kohlensäure der Luft die schwache unterchlorige Säure aus ihren Salzen frei gemacht. Durch Kochen ihrer Lösungen werden die Hypochlorite vollständig zersetzt, und zwar liefern concentrirte Lösungen Chlorid unter Entwickelung von Sauerstoff:

$$2\,NaClO = 2\,NaCl + O_2,$$

während verdünnte Lösungen ein Gemisch von Chlorid und Chlorat geben:

$$3\,NaClO = 2\,NaCl + NaClO_3.$$

Dieser Umsetzung unterliegt das Silberhypochlorit schon bei gewöhnlicher Temperatur; auch Silbernitrat bewirkt sie in den Lösungen anderer Hypochlorite, wobei Silberchlorid gefällt wird und Silberchlorat in Lösung bleibt:

$$3\,NaClO + 3\,AgNO_3 = 2\,AgCl + AgClO_3 + 3\,NaNO_3.$$

3. Setzt man zu einer Hypochloritlösung ein Ammoniumsalz, so wird Stickstoff frei:

$$3\,NaClO + 2\,NH_4Cl = 3\,NaCl + 2\,HCl + 3\,H_2O + N_2.$$

Durch die Einwirkung der Hypochlorite auf Ammoniak in verdünnter Lösung entsteht ein Körper, welcher ammoniakalische Silbersalze, alkalische Cuprisalze und Permanganat[1]) reducirt. Es ist wahrscheinlich Hydroxylamin, $NH_2(OH)$, oder Hydrazin, H_2N-NH_2.

3a. Erwärmt man eine Hypochloritlösung, z. B. wässrige Chlorkalksuspension, mit Metalloxyden wie Cuprioxyd oder Cobaltioxyd, so wird Sauerstoff frei:

$$Ca(ClO)_2 + 2\,Co_2O_3 = CaCl_2 + 4\,CoO + 2\,O_2.$$

Das entstandene Metalloxydul wird durch Hypochlorit wieder in Metalloxyd übergeführt, so dass der Kreislauf von Neuem beginnen kann.

4. In verdünnter Lösung mit verdünnter Säure behandelt, geben die Hypochlorite unterchlorige Säure. Namentlich durch Destillation von Hypochloriten, z. B. wässriger Chlorkalksuspension, mit Borsäure erhält man eine wässrige Lösung reiner unterchloriger Säure, erkennbar an ihrem, dem des Chlors ähnlichen Geruche und an ihrer Einwirkung auf ozonoskopisches Papier, welches durch sie gebläut wird (siehe Nr. 8).

---

[1]) J. Thiele: *Ann.* **273** (1893), 160.

5. Salzsäure entwickelt Chlor:

$$Ca(ClO)_2 + 4\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

Ist Chlorid zugegen, was meistens der Fall ist, so findet daher auch durch die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf ein Hypochlorit Chlorentwickelung statt:

$$NaClO + NaCl + 2\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + H_2O + Cl_2.$$

6. Die Hypochlorite entfärben die schwefelsaure Lösung von Indigo.

7. Sie färben Diphenylaminsulfat blau.

8. In eine mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Jodidlösung gebracht, setzen sie Jod in Freiheit:

$$KClO + 2\,KJ + 2\,HCl = 3\,KCl + H_2O + J_2.$$

9. Sie führen Ferrosalze in Ferrisalze über:

$$Fe_2(SO_4)_2 + NaClO + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + NaCl + H_2O.$$

10. Sie führen Kaliumarsenit in Arsenat über:

$$K_3AsO_3 + NaClO = K_3AsO_4 + NaCl.$$

11*. Manganochlorid erzeugt in alkalischen Hypochloritlösungen einen braunen Niederschlag von Manganbihydroxyd (Mangansuperoxydhydrat):

$$Mn_2Cl_4 + 2\,NaClO + 4\,NaOH = 2\,MnO(OH)_2 + 6\,NaCl.$$

12*. Bleinitrat, in eine alkalische Hypochloritlösung gegossen, giebt einen weissen Niederschlag von Bleihydroxyd, welcher allmählich gelb, dann orange (Plumbo-Plumbi-Hydrat?) und schliesslich braun (Bleisuperoxyd) wird. Die vollständige Reaction findet ihren Ausdruck durch die Formel:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,NaOH + NaClO = PbO_2 + 2\,NaNO_3 + NaCl + H_2O.$$

An Stelle des Bleinitrates kann auch Bleiacetat oder auch basisches Bleiacetat treten; in letzterem Falle ist der Zusatz eines Alkalihydrats unnöthig.

13. Wasserstoffsuperoxyd reducirt die Hypochlorite und wird gleichzeitig selbst zersetzt:

$$KClO + H_2O_2 = KCl + H_2O + O_2.$$

14. Mit einem Reductionsmittel, namentlich Zink oder schwefliger Säure, behandelt, werden die Hypochlorite in Chloride übergeführt.

15. Mit einem Alkalicarbonate geschmolzen, verlieren sie Sauerstoff und geben, wie alle Chlorverbindungen, eine Masse, welche nur Chloride enthält.

Eigenschaften der Hypobromite.

1509. Nur die Hypobromite der Alkalien sind von Wichtigkeit. Man erhält sie, mit Bromid gemischt, wenn man ein Alkalihydrat in kalter, verdünnter Lösung mit Brom behandelt:

$$2\,NaOH + Br_2 = NaBr + NaBrO + H_2O.$$

Sie haben grosse Analogie mit den Hypochloriten; wie diese sind sie farblos und geben auch gleiche Reactionen.

Die unterbromige Säure ist noch weniger beständig als die unterchlorige Säure. Mit einer Säure behandelt, namentlich in Gegenwart von Bromid, geben die Hypobromite unmittelbar Brom.

Eigenschaften der Hypojodite.

1510. Die Hypojodite sind ausserordentlich unbeständige Verbindungen; schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, werden sie in Jodat und in Jodid übergeführt.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, ein Hypojodit für sich oder selbst in einer dem Chlorkalk ähnlichen Verbindung isolirt darzustellen. Dennoch darf man kaum an ihrer vorübergehenden Bildung zweifeln, z. B. bei der Einwirkung von Jod auf das Hydrat oder namentlich das Carbonat eines Alkalimetalls, wenn auch das Endproduct nach verhältnissmässig kurzer Zeit Jodat und Jodid ist[1]).

Das vorübergehende Auftreten von Hypojodit ist für die analytische Chemie unter Umständen von grosser Wichtigkeit. So wird in Folge seiner Bildung Hyposulfit durch Jod in Gegenwart einer alkalisch wirkenden Substanz (Hydrate der Alkali- und Alkali-Erd-Metalle, Carbonate der Alkalimetalle) nicht in Tetrathionat, sondern in Sulfat übergeführt[2]):

$$Na_2S_2O_3 + 4\,NaJO + H_2O = 2\,NaHSO_4 + 4\,NaJ.$$

Es ist daher bei jodometrischen Bestimmungen durch Hyposulfit mit grösster Sorgfalt darauf zu achten, dass letzteres nicht alkalisch reagirt (Prüfung mit Phenolphtaleïn).

Arsenige Säure wird durch Hypojodit in Arsensäure übergeführt. Bei jodometrischen Bestimmungen durch Arsenit wirkt daher Hypojodit wie Jod. Die Reaction wird durch die Gegenwart von Alkalicarbonat nicht beeinflusst, wohl aber durch Alkalihydrat, weil Jod, mit letzterem zusammengebracht, sofort reichliche Mengen von Jodat, neben verhältnissmässig geringen Mengen von Hypojodit, bildet.

Will man ein Jodat entsprechend der Reaction

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 3\,J_2 + 6\,KCl + 3\,H_2O$$

zersetzen und wendet man nicht sofort mindestens die theoretisch erforderliche Menge Kaliumjodid an, so scheint ebenfalls Hypojodit zu

---

[1]) Vergl. hierüber: Schönbein: *J. prakt. Ch.* **84** (1861), 385 ff.; Lenssen und Löwenthal: ebendas. **86** (1862), 216 ff.; Topf: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 165 ff.; Baumann: *Z. angew. Ch.* **1891**, 205, u. **1892**, 70; Lommel: *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 417; Lippmann: *B.* **7** (1874), 1773; Berthelot: ebendas. **10** (1877), 900. Bemerkenswerth ist, dass bei Gegenwart von KJ die Bildung von Jodat aufgehalten wird; es scheint demnach eine etwas beständigere, dem Chlorkalk entsprechende Verbindung zu existiren. Vergl. Schönbein: l. cit. — Vielfache, vor längeren Jahren von Meineke und von Anton ausgeführte, nicht veröffentlichte Versuche bestätigen den Einfluss von KJ.

[2]) Topf: l. cit. S. 167.

entstehen; wenigstens wird, wenn man das nun unvollständig ausgeschiedene Jod mit Hyposulfit titrirt, letzteres theilweise in Sulfat übergeführt[1]).

Die Alkalihypojodite werden durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd wie die entsprechenden Hypochlorite (siehe § 1508, Nr. 13) zersetzt[2]).

Bestimmung der Hypochlorite[3]).

A. Durch Wägung.

1511. Durch Silbersalze. Wäre das Hypochlorit frei von Chlorid, was nie vorkommt, so könnte man es bestimmen, indem man es direct mit Silbernitrat behandelt und das entstandene Silberchlorid wägt. Dieses würde $^2/_3$ des Chlors des Hypochlorites enthalten (siehe § 1508, Nr. 2).

Die Gegenwart von Chlorid nöthigt zu Umwegen; man bedient sich in diesem Falle ausschliesslich titrimetrischer Verfahren.

B. Durch Titrimetrie.

1512. I. **Durch Jodometrie**[4]). Man giesst die verdünnte und kalte Lösung des zu bestimmenden Hypochlorites in eine im Ueberschuss angewandte Lösung von reinem Kaliumjodid und säuert mit Salzsäure an; das in Freiheit gesetzte Jod (siehe § 1508, Nr. 8) wird unmittelbar durch eine titrirte Lösung von Natriumhyposulfit bestimmt (§ 1417)[5]).

1513. II. **Durch Kaliumarsenit**[6]). Man lässt in die Lösung des Hypochlorites eine titrirte Lösung von Kaliumarsenit (§ 1423) fliessen, bis ein herausgenommener Tropfen des Gemisches Papier, welches mit Kaliumjodid und Stärkelösung[7]) imprägnirt ist (sogen. Jodkalium-Stärkepapier, ozonoskopisches Papier), nicht mehr bläut, ein Beweis, dass die etzte Spur von Hypochlorit verschwunden ist.

1514. III. **Durch Ferrosalze.** Man verfährt genau wie bei der Bestimmung des Chlors durch dieselben Reagentien (§ 1408a). Auch

---

[1]) Meineke: *Ch.-Z.* **19** (1895), 2. Nach Charlotte F. Roberts entsteht Chlorjod (*Sill. Am. J.* [3] **48** (1894), August).

[2]) Baumann: l. cit.

[3]) Ueber die Einzelheiten der in der Technik üblichen Verfahren lese man in Specialwerken nach, z. B. Lunge: *Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation*, ausführlicher im *Handbuch der Soda-Industrie* desselben Verfassers.

[4]) Bunsen: *Ann.* **86** (1853), 265; Wagner: *Dingl.* **154** (1859), 146; Cl. Winkler: ebendas. **198** (1870), 143.

[5]) Da durch die Reaction Jodid wieder zurückgebildet wird, könnte man sich durch Sparsamkeitsrücksichten dazu verleiten lassen, dieselbe Flüssigkeit zu neuen Versuchen zu verwenden. Man würde damit aber einen Fehler begehen; denn Winkler (l. cit.) hat gezeigt, dass das entstandene Tetrathionat das Resultat stark beeinflusst. Man muss daher stets eine neue Lösung anwenden.

[6]) Penot: *Bull. Soc. ind. de Mulhouse* Nr. 118 (1852).

[7]) 1 gr Kaliumjodid in etwa 100 cc einer klaren, etwa einprocentigen Stärkelösung gelöst.

hier kann man, wie beim Chlor, das Mohr'sche Salz nicht anwenden (§ 1508, Nr. 3).

1515. IV. **Durch Stannochlorid und Cuprisulfat**[1]. Man bereitet eine titrirte Cuprisulfatlösung nach der directen Methode aus reinem Salze; von dieser Lösung entnimmt man ein bestimmtes Volumen, setzt einen starken Ueberschuss von rauchender Salzsäure hinzu und lässt aus einer Burette eine Lösung von Stannochlorid zufliessen, bis gerade Entfärbung eintritt (§ 918). Man erfährt so den Werth der Stannolösung. In die in dieser Weise hergerichtete Flüssigkeit bringt man das zu bestimmende Hypochlorit, welches einen Theil des Kupfers wieder in die Cupriverbindung überführt. Die Menge desselben erfährt man, wenn man jetzt in die Flüssigkeit abermals von der Stannolösung bis zur Entfärbung einfliessen lässt.

Aus den erhaltenen Daten lässt sich die Menge des zu bestimmenden Hypochlorites leicht berechnen.

1516. V. **Durch Wasserstoffsuperoxyd und Permanganat**[2]. Man giesst die Hypochloritlösung in einen Ueberschuss von titrirtem Wasserstoffsuperoxyd und titrirt den Ueberschuss durch Kaliumpermanganat zurück (§ 1396).

Der Titer des Wasserstoffsuperoxydes wird unmittelbar vor oder nach Ausführung des Versuches bestimmt, indem man ein geeignet erscheinendes Volumen, z. B. 10 cc, abmisst und, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, Permanganat bis zur Färbung hinzufliessen lässt. Der Titer des Permanganates wird nach einem der üblichen Verfahren eingestellt (§§ 466 ff.).

— Nur des allgemeinen und historischen Interesses halber wollen wir die älteren Verfahren von Descroizilles[3] und Gay-Lussac[4] erwähnen, welche auf der Einwirkung der Hypochlorite auf Indigo, auf Kaliumferrocyanid oder Mercuronitrat beruhen; die vorstehend beschriebenen Verfahren sind diesen bei weitem vorzuziehen.

C. Durch Gasometrie.

1517. **Durch Wasserstoffsuperoxyd**[5]. Das Verfahren beruht auf der Reaction

$$MClO + H_2O_2 = MCl + H_2O + O_2.$$

Man bringt das Hypochlorit in den kleinen Erlenmeyer-Kolben des nachstehenden Apparates (Fig. 206) und lässt in den im Kolben

---

[1]) F. Jean: *C. r.* **80** (1875), 673; Dreyfuss: *Bull. Soc. ch.* [2] **36** (1881), 202.

[2]) Lunge: *Z. angew. Ch.* **1890**, 7; Vanino: ebendas. **1890**, 80.

[3]) *J. des arts et manufact.* **1** (1795).

[4]) Siehe *Ann. de ch. et de phys.* **26** (1824), 162, u. **60** (1835), 225.

[5]) Lunge: *B.* **19** (1886), 868, u. *Z. angew. Ch.* **1890**, 7; Vanino: *Z. angew. Ch.* **1890**, 80 u. 509. Die Reaction als solche ist schon vor langer Zeit beschrieben: Schönbein: *J. prakt. Ch.* **77** (1859), 269.

befindlichen Reagircylinder aus einer Pipette Wasserstoffsuperoxyd fliessen. Nachdem der Apparat auf Null unter Luftdruck eingestellt ist, neigt man den Kolben, so dass das Wasserstoffsuperoxyd auf das Hypochlorit fliesst, und misst, nachdem die Reaction beendigt ist, den frei gewordenen Sauerstoff.

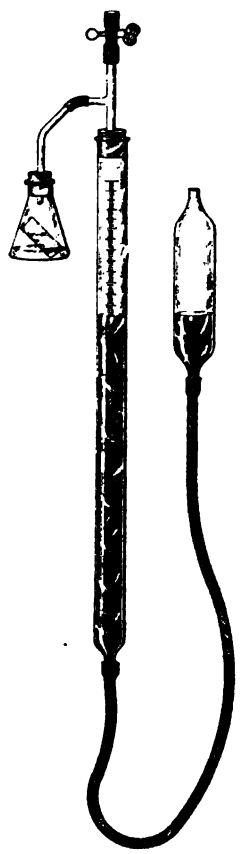


Fig. 206.

Die Dimensionen des Apparates sind an gewisse Grenzen gebunden; sie gestatten daher nicht, mit sehr grossen Substanzmengen zu arbeiten, was bisweilen, bei der Untersuchung des Chlorkalkes z. B., wünschenswerth ist, damit die Probe dem Durchschnittsgehalte des Productes entspricht.

Ist es erforderlich, grössere Substanzmengen anzuwenden, so kann man folgenden sehr einfachen Apparat anwenden, welcher auch zu anderen ähnlichen Untersuchungen dienen kann[1]).

Eine kleine Kochflasche, welche mit einem Hahntrichter und einem Ableitungsrohre versehen ist, wird durch letzteres mit einer grösseren Flasche verbunden; diese ist mit Wasser gefüllt, mit einem dreifach gebohrten Stopfen versehen und trägt, ausser dem Verbindungsrohre zwischen beiden Apparattheilen, einen kleinen Wassermanometer (siehe Anm. 2 zu § 1389, S. 275) und einen Heber, dessen äusserer Schenkel durch ein Stück Kautschukrohr mit Quetschhahn verschliessbar ist. Durch diesen Heber kann man Wasser aus der Flasche ablassen.

Um einen Versuch auszuführen, bringt man die abgewogene Probe in die kleine Zersetzungsflasche, verbindet die Apparattheile und öffnet einen Augenblick den Hahn des Trichters, damit sich der innere Druck mit dem Luftdrucke ausgleicht.

Nun giesst man in den Trichter ein abgemessenes Volumen Wasserstoffsuperoxyd und lässt es, indem man den Hahn aufdreht, auf das Hypochlorit fliessen. Der sich entwickelnde Sauerstoff bewirkt eine Druckerhöhung im Apparate, welche sich am Manometer bemerkbar macht; indem man nun Wasser durch den Heber der grossen Flasche ausfliessen lässt, stellt man, der Sauerstoffentwickelung Folge leistend, das Gleichgewicht wieder her.

Der Versuch ist beendet, wenn sich, nachdem alles Wasserstoffsuperoxyd in den Apparat eingelaufen und das Trichterrohr unterhalb

---

[1]) Siehe Vanino: *Z. angew. Ch.* **1890**, 509.

des Hahnes mit Wasserstoffsuperoxyd gefüllt ist, keine Gasentwickelung mehr bemerkbar macht und die Flüssigkeit in beiden Manometerschenkeln auf demselben Niveau bleibt.

Indem man in einem Messcylinder das Wasser, welches man aus der grossen Flasche hat ausfliessen lassen, sammelt, erfährt man das Volumen desselben; diesem Volumen ist das Volumen des entwickelten Sauerstoffes, abzüglich des Volumens des Wasserstoffsuperoxydes, welches man in den Apparat hat gelangen lassen, gleich.

Statt das Wasser zu messen, kann man es auch wägen; unter gewöhnlichen Umständen kann man 1 gr = 1,002 cc annehmen (§ 82).

Bestimmung der Hypobromite.

1518. Die Hypobromite können gewichtsanalytisch oder titrimetrisch, genau so wie die Bromate (§§ 1535 ff.), bestimmt werden.

Das beste Verfahren für diese und überhaupt für die analogen Bestimmungen bietet die Jodometrie.

Scheidungsverfahren.

Hypochlorit und Chlorid.

1519. Man bestimmt das Hypochlorit titrimetrisch oder gasometrisch in einer besonderen Probe; in einer zweiten Probe bestimmt man, nachdem die Reduction des Hypochlorites zu Chlorid eingetreten, die Gesammtmenge des Chlors beider Verbindungen. Die Reduction kann durch Zusatz von schwefliger Säure, von Ferrosulfat, von Wasserstoffsuperoxyd oder endlich durch längeres Kochen mit Ammoniak geschehen.

Unterchlorige Säure und Metalle.

1520. Um die Metalle zu bestimmen, zersetzt man die Hypochlorite durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, je nachdem es wünschenswerth ist, Chloride oder Sulfate zu erhalten.

Die unterchlorige Säure wird nach einem der oben beschriebenen Verfahren in einer besonderen Probe bestimmt.

Hypobromit und Hypochlorit.

1521. In Gegenwart von Chlorid oder Bromid (der einzige Fall, welcher in Wirklichkeit vorkommt) bestimmt man einerseits den disponiblen Sauerstoff der beiden Halogensauerstoffverbindungen durch Jodometrie, und andererseits ermittelt man die Gesammtmenge von Chlor und die Gesammtmenge von Brom, nach Reduction der Sauerstoffverbindungen (siehe § 1519).

Mit diesen drei erhaltenen Resultaten ist freilich die Aufgabe nicht streng gelöst; sie ist überhaupt bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse unlösbar.

Für eine wahrscheinliche Berechnung kann man annehmen, dass das Brom in höherem Grade als das Chlor die Neigung besitzt, Sauerstoffverbindungen einzugehen; die Resultate kann man also in der Art zusammenstellen, dass man das Maximum von Hypobromit erhält, was darauf führen kann, die zu analysirende Substanz als frei entweder von Bromid oder von Hypochlorit zu betrachten, ohne dass der Beweis dafür geführt werden kann.

Eigenschaften der Chlorate.

1522. 1. Die Chlorate leiten sich von der im freien Zustande nur in wässriger (bis zu 40 %iger) Lösung bekannten, sehr starken Chlorsäure, $HClO_3$, ab.

Diese geruchlose, farblose Lösung zersetzt sich — obwohl die Chlorsäure bedeutend beständiger ist als die unterchlorige Säure — schon bei dem Versuche, sie im Vacuum stärker als 40 %ig zu concentriren, sowie beim Stehen am Licht. Schneller und vollständig wird sie zersetzt beim Erwärmen auf über 40°:

$$8\,HClO_3 = 2\,Cl_2 + 3\,O_2 + 4\,HClO_4 + 2\,H_2O.$$

Frei von färbenden Metallen, sind die Chlorate farblos; sie sind sämmtlich in Wasser mehr oder weniger leicht löslich.

Durch diese Eigenschaften und noch einige andere (Oxydationsreactionen) nehmen sie eine den Nitraten nahe Stellung ein.

2. Concentrirte Salzsäure zersetzt die Chlorate unter Entwickelung von Chlor und Unterchlorsäure-Anhydrid, Cl_2O_4, dessen unangenehmer Geruch charakteristisch ist:

$$2\,KClO_3 + 4\,HCl = 2\,KCl + Cl_2 + Cl_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Verdünnte Salzsäure zersetzt die Chlorate beim Erwärmen und giebt nur Chlor:

$$KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 3\,Cl_2.$$

Durch ein solches Gemisch wird daher Indigo entfärbt und werden Ferrosalze in Ferrisalze übergeführt.

3*. Lässt man ein Körnchen von Chlorat in concentrirte Schwefelsäure fallen, so bilden sich Ueberchlorsäure und Unterchlorsäure-Anhydrid[1]); letzteres löst sich in der Schwefelsäure und färbt sie dunkelorangegelb:

$$3\,KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,KHSO_4 + HClO_4 + Cl_2O_4 + H_2O.$$

[1]) Das Unterchlorsäure-Anhydrid verursacht leicht eine Explosion, welche durch die Gegenwart der Schwefelsäure doppelt gefährlich wird. Man darf daher den Versuch nur mit sehr kleinen Mengen Substanz in einer bedeckten Schale, nicht in einem Reagircylinder ausführen.

Wirkt sehr concentrirte Salzsäure auf reichliche Mengen Chlorat unter Erwärmen ein, so scheint sich ebenfalls dieses Anhydrid zu bilden. Es ist auf diese Möglichkeit Rücksicht zu nehmen, wenn man Chlorgas aus Kaliumchlorat und Salzsäure entwickeln will.

Verdünnte Schwefelsäure, in eine Chloratlösung gegossen, bewirkt Bildung von Chlorsäure, welche in Lösung bleibt; durch dieses Gemisch wird Indigo nicht entfärbt.

Fügt man etwas schweflige Säure hinzu, so findet eine Reduction der Chlorsäure zu einer niedriger oxydirten und weniger beständigen Verbindung statt und durch diese wird Indigo entfärbt, oder es entsteht — namentlich bei Erwärmung — in Folge von Reduction Chlorwasserstoff, welcher die Bildung von Chlor (vergl. Nr. 2) und damit Entfärbung veranlasst.

4. Diphenylaminsulfat, in Schwefelsäure gelöst, färbt sich durch Chlorate intensiv blau[1]); um diese Reaction hervorzurufen, giesst man in die in einem Reagircylinder enthaltene, sehr verdünnte Chloratlösung die Lösung des Reagens mit der Vorsicht ein, dass letztere zu Boden sinkt: an der Berührungsstelle der Schichten bildet sich eine blaue Zone (siehe Fussnote 1 zu § 1402, Nr. 7, S. 282).

5. Die Chlorate färben eine schwefelsaure Lösung von Brucinsulfat lebhaft orangeroth.

6*. Silbernitrat bewirkt in Chloratlösungen keinen Niederschlag; setzt man aber zu der Mischung schweflige Säure, so wird das Chlorat zu Chlorid reducirt und es bildet sich ein Niederschlag von Silberchlorid:

$$AgClO_3 + 3\,H_2SO_3 = AgCl + 3\,H_2SO_4.$$

7. In saurer oder neutraler Lösung werden die Chlorate beim Erwärmen mit Zinkstaub reducirt; es bildet sich Chlorid, welches an der Reaction mit Silbernitrat erkennbar ist:

$$KClO_3 + 3\,Zn + 6\,CH_3COOH = KCl + 3\,Zn(CH_3COO)_2 + 3\,H_2O.$$

8. In neutraler oder alkalischer Lösung werden die Chlorate durch Nitrite nicht reducirt, wohl aber in saurer Lösung.

9. Wasserstoffsuperoxyd reducirt die Chlorate nicht (vergl. § 1508, Nr. 13).

10. Erwärmt man trocknes Kaliumchlorat vorsichtig mit Jod, oder bringt man Jod in eine heisse, concentrirte Kaliumchlorat-Lösung, welcher man einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, so findet unter Chlorentwickelung Substitution des Chlors durch Jod statt:

$$2\,KClO_3 + J_2 = 2\,KJO_3 + Cl_2.$$

Die analoge Substitution des Chlors durch Brom findet nur schwer statt.

11. Chlorate, für sich oder mit Alkalicarbonat genügend hoch erhitzt, verlieren ihren Sauerstoff vollständig. Intermediär entstehen Perchlorate:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2,$$
$$KClO_4 = KCl + 2O_2.$$

Die Chlorate sind daher energisch wirkende Oxydationsmittel auf trocknem Wege.

[1]) Siehe Laar: *B.* **15** (1882), 2086.

Auf glühende Kohle geworfen, bewirken sie eine lebhafte Verbrennung ohne Explosion; mit leicht oxydirbaren Substanzen (Kohle, Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid, Zucker, Schwefel, Antimonsulfid etc., auch mit fein vertheilten Metallen, z. B. Magnesiumpulver) verpuffen sie heftig unter der Einwirkung der Hitze oder eines Schlages[1]).

Eigenschaften der Bromate.

1523. Die Bromate, welche sich von der in ihren Eigenschaften der Chlorsäure ähnlichen Bromsäure, $HBrO_3$, ableiten, sind, ebenso wie letztere Säure selbst, von geringerer Wichtigkeit.

1. Die Bromate sind farblos und im Allgemeinen in Wasser löslich.

2*. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie unter Abgabe von Brom und Sauerstoff zersetzt, wahrscheinlich nach:

$$4\,KBrO_3 + 4\,H_2SO_4 = 4\,KHSO_4 + 4\,HBrO_3,$$
$$4\,HBrO_3 = 2\,Br_2 + 5\,O_2 + 2\,H_2O.$$

2a. Bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure werden Brom und Chlor entwickelt:

$$2\,KBrO_3 + 12\,HCl = 2\,KCl + Br_2 + 5\,Cl_2 + 6\,H_2O.$$

3. In Gegenwart einer starken Säure reducirt Schwefelwasserstoff die Bromate zu Bromiden; es entsteht Schwefelsäure unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel oder, wenn das Bromat im Ueberschusse vorhanden ist, erstere allein; in diesem Falle wird auch Brom frei:

$$5\,H_2S + 8\,HBrO_3 = 4\,H_2O + 5\,H_2SO_4 + 8\,Br.$$

3a. Schweflige Säure reducirt die Bromate zu Bromiden bez. Bromwasserstoff:

$$KBrO_3 + 3\,H_2SO_3 = KBr + 3\,H_2SO_4,$$
$$KBr + H_2SO_4 = HBr + KHSO_4.$$

4. Jedes saure Reductionsmittel setzt bei Einwirkung auf einen Ueberschuss von Bromat Brom in Freiheit[2]), so z. B. ein Ferrosalz:

$$5\,Fe_2(SO_4)_2 + 2\,HBrO_3 + 5\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O + Br_2.$$

5*. Mit Kaliumjodid geben die Bromate in saurer Lösung Jod:

$$KBrO_3 + 6\,KJ + 6\,HCl = 3\,J_2 + KBr + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

6*. Silbernitrat ruft einen weissen Niederschlag von Silberbromat, $AgBrO_3$, hervor, welcher in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und in Ammoniak löslich ist; durch verdünnte Salpetersäure wird er weder gelöst noch zersetzt.

7. Mercuronitrat giebt ebenfalls einen in verdünnter Salpetersäure unlöslichen, weissen Niederschlag von Mercurobromat, $Hg_2(BrO_3)_2$. Salzsäure löst dieses unter Bildung von Mercurichlorid bez. -Bromid.

---

[1]) Man sei bei diesen Reactionen vorsichtig und verwende zu ihnen sehr kleine Mengen; die Substanzen müssen getrennt gepulvert werden.

[2]) Feit und Kubierschky: *Ch.-Z.* **15** (1891), 351.

8. Die Bromsäure entfärbt Indigo selbst bei gewöhnlicher Temperatur.

9. Durch Glühen verlieren die Bromate ihren Sauerstoff und geben, ohne intermediär Perbromate zu bilden, Bromid.

Eigenschaften der Jodate.

1524. 1. Die Jodsäure, HJO_3 [1]), von welcher die Jodate deriviren, ist, im Gegensatz zur Chlorsäure und Bromsäure, im freien Zustand in fester Form erhältlich. Sie bildet farblose, glänzende, specifisch schwere Krystalle (sp. G. 4,63). Jodsäure sowie die Jodate zeigen entweder in steigendem oder in fallendem Grade die Eigenschaften der Chlorsäure und Bromsäure bez. der Chlorate und Bromate, z. B. hinsichtlich ihrer Beständigkeit in zunehmendem, hinsichtlich der Löslichkeit der Jodate in Wasser in abnehmendem Maasse.

Die Jodate, welche von färbenden Metallen frei sind, sind farblos. Im Allgemeinen sind die Jodate wenig löslich.

2*. Silbernitrat erzeugt in den Jodatlösungen einen weissen Niederschlag von Silberjodat, unlöslich in sehr verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak und in Ammoniumcarbonat (vergl. § 1435, Nr. 2):

$$KJO_3 + AgNO_3 = AgJO_3 + KNO_3.$$

Reductionsmittel, besonders schweflige Säure, bewirken eine Reduction des Silberjodates zu Jodid:

$$AgJO_3 + 3\,H_2SO_3 = AgJ + 3\,H_2SO_4.$$

3. Mercuronitrat, in eine Jodatlösung gegossen, giebt einen käsigen, gelblich-weissen, in verdünnter Salpetersäure wenig löslichen Niederschlag von Mercurojodat, $Hg_2(JO_3)_2$.

4. Bleinitrat erzeugt einen weissen, käsigen Niederschlag von Bleijodat, $Pb(JO_3)_2$.

5. Baryumchlorid giebt weisses, körniges Baryumjodat, $Ba(JO_3)_2$, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (1 : 3000) und in verdünnter Salzsäure, allmählich löslich in Salpetersäure.

6. Neutrale und alkalische Jodatlösungen werden von Zinkstaub beim Kochen reducirt; es bildet sich Jodid (vergl. Nr. 9):

$$KJO_3 + 3\,Zn = KJ + 3\,ZnO.$$

7. Durch concentrirte Schwefelsäure wird in Abwesenheit eines Reductionsmittels aus Jodaten kein Jod frei gemacht (vergl. § 1523, Nr. 2); ebenso nicht durch verdünnte Schwefelsäure und andere nicht reducirend wirkende Säuren.

---

[1]) Nach neueren Untersuchungen ist die Formel der Jodsäure $H_2J_2O_6$ entsprechend dem von Rosenheim und Liebknecht (*Ann.* **308** (1899), 40) bestimmten Moleculargewicht. Die Jodsäure ist demnach zweibasisch.

8. Setzt man Jodwasserstoffsäure zu Jodsäure oder, was dasselbe ist, Kaliumjodid zu einer angesäuerten Jodatlösung, so tritt Jodausscheidung ein:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2SO_4 = 3\,J_2 + 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

9. Reductionsmittel, in kleiner Menge zu einer sauren Jodatlösung hinzugefügt, setzen Jod in Freiheit, indem das anfangs gebildete Jodid auf das im Ueberschusse vorhandene Jodat wirkt (vergl. Nr. 8). In diesem Sinne reagiren Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zink, Ferrosulfat. Erstere drei im Ueberschusse bringen das freie Jod zum Verschwinden in Folge der Bildung von Jodwasserstoff bez. Zinkjodid (vergl. § 1404, Nr. 6 u. 7).

10. Bei hoher Temperatur verlieren die Jodate ihren Sauerstoff, ohne intermediär Perjodate zu bilden (vergl. § 1522, Nr. 11, u. § 1523, Nr. 9):

$$2\,KJO_3 = 2\,KJ + 3\,O_2.$$

Umgekehrt aber nimmt Kaliumjodid beim Erhitzen an der Luft eine kleine Menge Sauerstoff auf, um eine sehr geringe Menge Jodat zu bilden. Diese Oxydation findet schon bei 230 bis 250° statt, d. h. bei einer Temperatur, welche unter dem Schmelzpunkte des Jodides liegt[1]).

Aufsuchung der Chloride, Hypochlorite und Chlorate in einem Gemische.

1525. Es ist daran zu erinnern, dass Hypochlorite, sogar in Lösung, unter dem Einflusse der Wärme in Chlorid und Chlorat zerfallen; man muss daher durchaus dafür Sorge tragen, bei der Untersuchung keine Erhöhung der Temperatur, selbst beim Auflösen eines im festen Zustande befindlichen Hypochlorites, eintreten zu lassen.

Man sucht zunächst das Hypochlorit auf. Zu dem Zwecke giesst man in einen Theil der klaren Lösung, welche durch Kalium- oder Natriumhydrat schwach alkalisch gemacht ist, eine kleine Menge Manganosulfat oder Bleiacetat: ein brauner Niederschlag von Mangansuperoxyd oder ein anfangs weisser, schliesslich durch Bildung von Bleibioxyd braunschwarz werdender Niederschlag zeigt die Gegenwart eines Hypochlorites an.

1526. Erster Fall: Die Substanz ist frei von Hypochlorit. Hat die soeben (§ 1525) beschriebene Prüfung auf Hypochlorit die Abwesenheit desselben ergeben, so behandelt man eine zweite Probe der Lösung, nach leichtem Ansäuern durch Schwefelsäure, mit Silbersulfat: entsteht ein Niederschlag (Chlorid), so giebt man einen geringen Ueberschuss des Reagens hinzu und filtrirt. In das Filtrat lässt man ein bis zwei Tropfen Ferrosulfatlösung oder schweflige Säure fallen; ist Chlorat zugegen, so wird dieses durch das Ferrosalz bez. die schweflige Säure

[1]) O. Pettersson: *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 362.

reducirt und es entsteht in der Flüssigkeit, welche einen Ueberschuss von Silbersalz enthält, ein Niederschlag von Silberchlorid.

1527. Zweiter Fall: Die Substanz enthält Hypochlorit. Wir besitzen kein Mittel, um durch qualitative Analyse festzustellen, ob bei Anwesenheit von Hypochlorit auch Chlorid vorhanden ist; es kann das nur durch quantitative Bestimmungen geschehen. Dieser Uebelstand hat in so fern eine geringe Bedeutung, als man nach der Darstellungsweise der Producte, welche hier allein in Betracht kommen können, von vorn herein die Anwesenheit von Chlorid voraussetzen muss.

Um das Chlorat aufzufinden, muss man das Hypochlorit durch Reduction zerstören, ohne das Chlorat selbst anzugreifen. Man erreicht das, indem man die Flüssigkeit mit Wasserstoffsuperoxyd oder einem alkalischen Arsenit behandelt.

Man entfernt dann das Chlorid, sowohl das ursprünglich vorhanden gewesene als das aus dem Hypochlorite entstandene, durch Fällung mit Silbersulfat, und prüft das Filtrat durch Ferrosalz bez. schweflige Säure, wie im ersten Falle.

Bestimmung der Chlorate.

A. Durch Wägung.

1528. Durch Reduction zu Chlorid und Bestimmung des Chlorides durch Silbersalze. Die Reduction der Chlorate zu Chloriden lässt sich durch verschiedene Mittel ausführen.

1529. 1tes Mittel: Durch Glühen. Die Substanz wird mit einem reinen, chloridfreien Alkalicarbonate erhitzt; man behandelt dann die Masse mit Wasser, säuert mit Salpetersäure an und fällt mit Silbernitrat (§ 1442).

1530. 2tes Mittel: Durch Ferrohydrat[1]). Man setzt zu der Chloratlösung Ferrosulfat, dann ein chlorfreies Alkalihydrat, bis soeben ein Niederschlag entsteht, und erhitzt $^1/_4$ Stunde bei Siedetemperatur. Nach dem Erkalten säuert man mit Salpetersäure an und fällt mit Silbernitrat.

1531. 3tes Mittel: Durch Zinkstaub[2]). Man suspendirt in der neutralen Chloratlösung einen Ueberschuss von reinem oder mit Kupfer überzogenem Zinkstaub[3]), säuert schwach mit Essigsäure an, lässt etwa 1 Stunde kochen und entfernt dann den Metallüberschuss durch Filtration[4]). Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wird das ab-

[1]) F. Becker: *Rep. anal. Ch.* **1** (1881), 377, und *Dingl.* **243** (1882), 499.

[2]) Fleissner: *Monatsh. Ch.* **1** (1880), 313; Becker: l. cit.

[3]) Thorpe: *J. ch. Soc.* [2] **11** (1873), 541; Bathamley und Thompson: ebendas. **53** (1888), 159.

[4]) Magnesium kann man hier nicht verwenden (De Koninck: nicht veröffentlichter Versuch), um so weniger, als die gewöhnliche Handelswaare chlorhaltig ist; Cadmium, in einem Zustande geeigneter feiner Zertheilung, welche man dadurch herbeiführt, dass man eine Lösung von Cadmiumsulfat durch Zink fällt, würde vielleicht sehr gut wirken.

gekühlte Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und sodann mit Silbernitrat gefällt.

Den mit Kupfer überzogenen Zinkstaub erhält man, indem man reinen Zinkstaub schnell in schwach saures Wasser, welches etwas Kupfersulfat enthält, einrührt [1]).

B. Durch Titrimetrie.

1532. I. **Durch Ferrosalze.** Wie bei allen Verbindungen, welche mit Ferrosalzen glatt reagiren, kann man diese auch zu der Bestimmung der Chlorate verwenden, und zwar entweder, indem man letztere mit einem ferrifreien Ferrosalze (Chlorid oder Sulfat) in Gegenwart einer Säure behandelt und durch Stannochlorid das entstandene Ferrisalz bestimmt, oder indem man eine bekannte Menge Ferrosalz anwendet und dann den Ueberschuss desselben durch Chromat, Dichromat oder Permanganat zurücktitrirt (siehe § 646).

1533. II. **Durch Stannochlorid und Kupfersulfat.** Man verfährt genau wie bei der Bestimmung der Hypochlorite (§ 1515).

1534. III. **Durch Chlorometrie.** Man behandelt das Chlorat in festem Zustande in einem kleinen Kolben, welcher mit einer mit Kaliumjodid beschickten Vorlage in Verbindung steht, mit überschüssiger Salzsäure. Das entwickelte Chlor setzt in der Vorlage eine äquivalente Menge Jod in Freiheit, welche man durch Hyposulfit bestimmt.

Statt Salzsäure kann man auch Chlorwasserstoffgas [2]) anwenden und verfährt dann, wie wir bei der Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in den Manganiverbindungen beschrieben haben (siehe § 650).

Will man das Destilliren umgehen, so kann man das Chlorat in einer gut verstopften Flasche mit Kaliumjodid und Salzsäure auf einem Wasserbade behandeln; auch hierdurch wird die äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt und kann nach dem Erkalten titrirt werden [3]).

Bestimmung der Bromate.

A. Durch Wägung.

1535. **Durch Reduction zu Bromid.** Man reducirt das Bromat durch Zink [4]), wobei man genau wie bei den Chloraten verfährt (§ 1531), oder durch schweflige Säure, und bestimmt das entstandene Bromid als Silberbromid (§ 1466).

---

[1]) Clowes u. Coleman (*Quant. chem. analysis*, 2. Aufl., S. 91) wenden als Reductionsmittel Bleinitrit an, ohne Angabe eines Grundes für ihre Bevorzugung dieses Reagens.

[2]) De Koninck und Nihoul: *R. univ. d. M.* [3] **13** (1891), 70; G. Mc Gowan: *Transact. ch. Soc.* **1882**, 87.

[3]) Siehe auch E. Felli: *Bull. Soc. ind. de Mulhouse* Nr. 153 (1900).

[4]) Fleissner: *Monatsh. Ch.* 1 (1880), 313.

Bromate lassen sich in Bromide auch durch Schmelzen mit einem Alkalicarbonat, welchem man etwas Alkalioxalat zusetzen kann, überführen.

B. Durch Titrimetrie.

1536. I. **Durch Jodometrie.** Man setzt zu der Bromatlösung Kaliumjodid im Ueberschusse und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an. Nach einiger Zeit der Digestion in einem geschlossenen Gefässe (bei gelinder Temperatur) bestimmt man das ausgeschiedene Jod durch Hyposulfit.

1537. II. **Durch Silbernitrat nach Reduction.** Das Bromat wird, wie oben (§ 1535) angegeben, reducirt und durch Titration mit Silbernitrat bestimmt.

Bestimmung der Jodate.

A. Durch Wägung.

1538. Durch Reduction zu Jodid. Das Jodat wird in neutraler Lösung in der Wärme mit Zinkstaub[1]) oder bei gewöhnlicher Temperatur in salpetersaurer Lösung mit schwefliger Säure reducirt; das entstandene Jodid wird in der, bei Anwendung von Zink filtrirten, Lösung durch Silbernitrat bestimmt (§ 1470).

B. Durch Titrimetrie.

1539. I. **Durch Jodometrie.** Man behandelt das Jodat mit Kaliumjodid und Salz- oder Schwefelsäure im Ueberschusse und titrirt das ausgeschiedene Jod (§ 1524, Nr. 8).

Dieses, von der Anwesenheit von Chlorid, Bromid und selbst Jodid unabhängige Verfahren ist zweifellos das beste.

1540. II. **Durch Silbernitrat nach Reduction.** Man reducirt das Jodat, wie oben (§ 1538) angegeben ist, zu Jodid und titrirt dieses durch Silberlösung.

C. Durch Colorimetrie.

1541. Um minimale Mengen Jodat, wie sie öfter im Kaliumjodid des Handels vorkommen, zu bestimmen, kann man colorimetrisch verfahren, wobei man von der Färbung ausgeht, welche das unter dem Einfluss einer Säure, z. B. verdünnter Salzsäure, ausgeschiedene Jod der Lösung giebt.

Man kann in diesem Falle nicht, wie in anderen Fällen (siehe § 1481), die Lösung mit Chloroform etc. ausschütteln, weil das in überwiegend grosser Menge vorhandene Jodid das Jod in Lösung hält und seine Extraction durch ein anderes Lösungsmittel hindert (vergl. das Theilungsgesetz von Berthelot und Jungfleisch, § 1415, S. 291).

Dasselbe Verfahren kann auch für die Bestimmung des Natrium-

[1]) Fleissner: l. cit.

jodats im Chilisalpeter Anwendung finden, indem die Substanzprobe mit etwas Kaliumjodid und Essigsäure behandelt wird[1]). Salzsäure darf hier nicht angewendet werden; sie könnte mit dem Nitrat zusammen Jod frei machen.

Scheidungsverfahren.

Chlorat und Hypochlorit[2]).

1542. Man trifft eine solche Mischung niemals ohne Chlorid, dadurch wird die Aufgabe complicirt[3]).

Sie lässt sich in der Art lösen, dass man einerseits das Hypochlorit titrimetrisch (§§ 1512 u. 1513) oder besser gasometrisch (§ 1517) bestimmt, andererseits das Oxydationsvermögen des Gemisches wie bei der Bestimmung der Chlorate ermittelt (§§ 1532 ff.) und das Chlorat aus den erhaltenen Daten berechnet. Bestimmt man das Hypochlorit durch Kaliumjodid (§ 1512), so muss man eine Temperaturerhöhung vermeiden und in sehr verdünnter Lösung mit ebenfalls verdünnter Salzsäure arbeiten, um zu verhindern, dass nicht auch das Chlorat in Reaction tritt.

Indem man nun in einer dritten Probe die Menge Silberchlorid ermittelt, welche durch directe Einwirkung eines Silbersalzes auf das Gemisch gefällt wird, und von ihr diejenige Menge abzieht, welche dem Hypochlorit entspricht, erhält man die Menge des ursprünglich vorhandenen Chlorides.

— Man kann auch das Chlorat nach Zerstörung des Hypochlorites titrimetrisch bestimmen. Zu dieser Zerstörung kann man Ammoniak[4]) anwenden und so lange erhitzen, bis die Entwickelung von Stickstoff aufgehört hat.

— Endlich würde man auch, wenn man den als Chlorat oder als Hypochlorit vorhandenen Chlorgehalt kennt, aus der Differenz die Menge des als Chlorid vorhandenen Chlors erfahren, wenn man das Gesammt-Chlor nach Reduction bestimmt.

Chlorat und Chlorid.

1543. Den Gehalt an Chlorat und Chlorid in einem Gemenge derartiger Salze kann man in verschiedener Weise bestimmen.

Da die Anwesenheit von Chlorid die oxydimetrische Bestimmung der

[1]) R. Auzenat: *Mon. sc. de Quesneville* [4] **14**, I (1900), 72.

[2]) Dreyfuss: *Bull. Soc. ch.* [2] **36** (1881), 202.

[3]) Die Elektrolyse von Kaliumchlorid- oder Natriumchlorid-Lösungen — wie sie jetzt im Grossen als fast einziges Verfahren zur Darstellung von Kalilauge bez. Natronlauge angewendet wird — liefert ein Anodenproduct, welches Chlorid und Hypochlorit und freies Chlor, oder Chlorid und Chlorat und freies Chlor, oder gar Chlorid, Hypochlorit, Chlorat und freies Chlor enthält. Daher sind Analysen dieser Gemische keine Seltenheit mehr.

[4]) Dreyfuss: l. cit. Vielleicht könnte man auch Wasserstoffsuperoxyd anwenden.

Chlorate in keiner Weise stört und die Gegenwart von Chlorat der Bestimmung der Chloride nicht hinderlich ist, so kann man beide getrennt in zwei besonderen Proben nach den bekannten Verfahren bestimmen. Man kann ferner in einer Probe entweder das Chlorat oder das Chlorid und in einer anderen Probe das Gesammt-Chlor nach Reduction zu Chlorid bestimmen. Endlich kann man auch wirkliche Scheidung ausführen, indem man das Chlorid durch Silbersulfat fällt und das Chlorat im Filtrate bestimmt. Letzteres geschieht, indem man das Filtrat in der Wärme und in Gegenwart eines Ueberschusses von Silbersalz erst mit schwefliger Säure, dann mit Salpetersäure behandelt. Die beiden Mengen Silberchlorid wägt man getrennt.

Wenn die zu analysirende Substanz nur Metalle enthält, deren Carbonat unlöslich ist, so erreicht man eine genaue Trennung, indem man die Lösung mit reinem Silbercarbonate behandelt. Dieses tritt mit dem Chloride in die Reaction

$$CaCl_2 + Ag_2CO_3 = 2\,AgCl + CaCO_3;$$

man sammelt den Niederschlag von Silberchlorid, welcher mit dem Ueberschusse von Silbercarbonat und dem entstandenen Carbonate vermischt ist, und behandelt ihn mit Salpetersäure: das Silberchlorid bleibt ungelöst zurück.

Das unberührt gebliebene Chlorat findet man in dem ersten Filtrate.

Chlorat, Hypochlorit, Chlorid und freies Chlor[1]).

1544. Ein solches Gemisch kann, in Form gelöster Alkali- oder Kalksalze, bei der Fabrikation von Chloraten vorkommen[2]). Unter den verschiedenen Combinationen von Verfahren, welche die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile gestatten, wollen wir folgende anführen.

Man unterwirft eine Probe der Destillation; das freie Chlor geht über und wird behufs seiner Bestimmung in Kaliumjodid (§ 1407) oder Kaliumarsenit (§ 1408) aufgefangen.

Die im Destillirkolben zurückgebliebene Flüssigkeit enthält kein Hypochlorit mehr, da dieses in Folge der Erhitzung in Chlorid und in Chlorat übergeführt worden ist, welche sich den ursprünglich vorhandenen Salzen gleicher Art zugesellen. Man bestimmt darin die Gesammtmenge der Chlorate durch Ferrosulfat (§ 1532) oder praktischer, um nicht die Anzahl der Titrirflüssigkeiten unnöthigerweise zu vermehren, durch Chlorometrie (§ 1534).

In einer zweiten, von Chlor durch Kochen befreiten Probe bestimmt man die Gesammtmenge der Chloride.

Endlich bestimmt man mittels Natriumhyposulfit in einer nicht erhitzt gewesenen Probe die Menge Jod, welche aus Kaliumjodid durch

[1]) Norton: *Ch. N.* **66** (1892), 115; Rosenbaum: *Z. angew. Ch.* **1893**, 80.
[2]) Siehe auch Fussnote 3 auf S. 354.

den Einfluss von freiem Chlor und von Hypochlorit in Freiheit gesetzt wird (§ 1407 und §§ 1512 u. 1542).

Aus den Resultaten dieser vier Bestimmungen kann man dann die Menge der vier Bestandtheile berechnen.

Chlorsäure und Metalle.

1545. Man bestimmt in einer Probe die Chlorsäure, am besten titrimetrisch (§§ 1532 u. 1533), und in einer anderen die Metalle direct oder nachdem die Chlorate durch Abdampfen mit Salzsäure in Chlorid oder durch Schwefelsäure und schweflige Säure in Sulfate übergeführt worden sind.

Jodat und Jodid.

1546. Der Fall kann fast nur bei der Bestimmung von Jodat und von Jodid in Alkali-Jodiden und -Jodaten des Handels vorkommen.

Man bestimmt das Jodat jodometrisch (§ 1539) und in einer zweiten Probe das Gesammt-Jod nach Reduction des Jodates zu Jodid.

Um das Jodat in Jodiden zu bestimmen, kann man auch colorimetrisch verfahren (§ 1541).

Cyan.

1547. Die einwerthige Gruppe Cyan[1]), — C≡N oder — Cy, bildet, wie das Chlor und die anderen halogenen Elemente, mit Metallen einfache Verbindungen und complexe Verbindungen: einfache Cyanide und Doppelcyanide; aber während z. B. in den Doppelchloriden jedes einzelne Metall vollständig oder fast vollständig seine allgemeinen Eigenschaften, welche es auch in anderen Salzen hat, bewahrt, ist das nicht immer bei den complexen Cyaniden der Fall; einige verhalten sich vielmehr durchaus abweichend und zwar nicht allein hinsichtlich der Metalle, sondern auch als Cyanide.

Als Beispiele wollen wir nur die Doppelcyanide des Eisens nennen, welche als Salze der Ferricyanwasserstoffsäure unter dem Namen Ferricyanide, z. B. Ferro-Ferricyanid (Turnbull's Blau), Kalium-Ferricyanid (rothes Blutlaugensalz) (vergl. § 1550), und als Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure unter dem Namen Ferrocyanide, z. B. Ferri-Ferrocyanid (Berliner Blau), Kalium-Ferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) (vergl. § 1549) bekannt sind. Sie allein sind unter den Doppelcyaniden dieser Art von praktischer Wichtigkeit; in analytischer Hinsicht ist aber noch das Kalium-Cobalti-Cyanid (siehe § 691, Nr. 11) zu beachten.

[1]) Das isolirte Cyan mit der Formel N≡C — C≡N oder C_2N_2 ist ein farbloses, stechend riechendes, äusserst giftiges, mit purpurrother Flamme zu Kohlendioxyd und Stickstoff verbrennbares Gas; für die praktische Analyse ist es ohne Bedeutung.

Wir haben zunächst diejenige Classe von Cyaniden zu betrachten, welche die einfachen Cyanide und die den Doppelchloriden analogen Doppelcyanide (kurz zusammengefasst: die normalen Cyanide) umfasst.

Eigenschaften der normalen Cyanide.

1548. 1*. Der Cyanwasserstoff (Blausäure), HCN oder HCy, ist eine farblose, bei 26,5° siedende Flüssigkeit, welche schon unter dieser Temperatur verdunstet; sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, mit Alkohol und mit Aether und ist, angezündet, mit violetter Flamme brennbar. Der Cyanwasserstoff ist eine sehr schwache Säure (siehe Nr. 3), welche Lakmus nicht dauernd röthet.

Er besitzt einen ausgesprochenen Geruch nach bitteren Mandeln und ist ein ausserordentlich heftig wirkendes Gift, da schon sein Dampf — eingeathmet — tödten kann; verdünnt, z. B. mit Luft, eingeathmet, bewirkt er Schwindel.

Sowohl die wasserfreie als die wässrige Blausäure ist im reinen Zustande sehr zersetzlich. Mit Spuren Mineralsäure versetzt, ist sie dagegen lange unzersetzt haltbar.

2. Die Cyanide der Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums sind in Wasser leicht löslich. Sie sind farblos und besitzen alkalische Reaction. Unter den einfachen Cyaniden der Schwermetalle von einiger Wichtigkeit sind nur das Mercuri- und das Auri-Cyanid löslich.

Das Mercuricyanid, welches sich bisweilen, wie wir an früherer Stelle (§ 979) gesehen haben, von anderen Mercurisalzen verschieden verhält, nimmt auch als Cyanid Reagentien gegenüber, namentlich gegenüber dem Silbernitrat, eine Ausnahmestellung ein (siehe Nr. 6).

Die normalen Cyanide sind ausserordentlich giftig.

3*. Die Cyanide der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden sind durch Säuren leicht, diejenigen der schweren Metalle nur schwierig zersetzbar; es entsteht Cyanwasserstoff, an seinem Geruche[1]) erkennbar:

$$KCy + HCl = KCl + HCy.$$

Selbst Kohlensäure vermag diese Cyanide zu zersetzen und man erhält daher Cyanwasserstoff, wenn man sie mit einer Lösung von Alkalibicarbonat[2]) destillirt:

$$CaCy_2 + 2\,KHCO_3 = CaCO_3 + K_2CO_3 + 2\,HCy,$$

oder auch nur einige Zeit an der Luft stehen lässt.

4. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme die Cyanide unter Bildung von Ammoniumsulfat und Freiwerden von Kohlenoxyd:

$$KCN + 2\,H_2SO_4 + H_2O = KHSO_4 + NH_4HSO_4 + CO.$$

[1]) Man hüte sich vor unnöthigem Einathmen bei event. Prüfung oder Feststellung des Geruches (vergl. Nr. 1).

[2]) W. J. Taylor: *Ch. N.* **50** (1884), 227.

5*. Mit einem festen Alkalihydrate oder mit Natronkalk[1]) erhitzt, geben die Cyanide Ammoniak und Alkaliformiat:

$$KCN + 2\,H_2O = KHCO_2 + NH_3.$$

Wie die Formel anzeigt, ist in Wirklichkeit das Wasser, dessen Elemente das Alkalihydrat enthält, das wirksame Reagens (vergl. § 1550a, Nr. 13).

6*. Silbernitrat ruft in neutralen oder mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen der Cyanide einen weissen, käsigen Niederschlag von Silbercyanid hervor, welches dem Silberchlorid vollkommen gleicht, z. B. wie dieses in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak, in Natriumhyposulfit und in Alkalicyaniden löslich ist[2])[3]).

Das Mercuricyanid macht eine Ausnahme; setzt man zu seiner Lösung Silbernitrat, so entsteht kein Niederschlag, in welcher Menge man das Reagens auch anwenden mag. Das Silbercyanid ist auch in einer Lösung von Mercurinitrat löslich:

$$2\,AgCy + Hg(NO_3)_2 = 2\,AgNO_3 + HgCy_2.$$

Concentrirte Salzsäure zersetzt das Silbercyanid:

$$AgCy + HCl = AgCl + HCy.$$

Durch Glühen wird das Silbercyanid zerstört; man erhält schliesslich einen Rückstand von metallischem Silber.

7. Mercurioxyd löst sich beim Erwärmen in den Cyaniden unter Bildung von Mercuricyanid:

$$2\,KCy + HgO + H_2O = HgCy_2 + 2\,KOH.$$

8*. Palladochlorid ruft in den Lösungen von Mercuricyanid einen weisslichen Niederschlag hervor, löslich in Kaliumcyanid. Die anderen löslichen Cyanide geben diese Reaction nicht.

9. Mercuronitrat giebt in Cyanidlösungen einen Niederschlag von reducirtem Quecksilber; gleichzeitig wird Mercuricyanid gebildet (vergl. § 980, Nr. 14):

$$2\,KCy + Hg_2(NO_3)_2 = Hg + HgCy_2 + 2\,KNO_3.$$

10. Eine mit schwefliger Säure versetzte Lösung von Cuprisulfat, im Ueberschuss in eine Cyanid-Lösung gegossen, giebt einen weissen Niederschlag von Cuprocyanid, welcher in verdünnten Säuren unlöslich ist (vergl. § 896, Nr. 13):

$$2\,CuSO_4 + 2\,KCy + H_2SO_3 + H_2O = Cu_2Cy_2 + 2\,KHSO_4 + H_2SO_4.$$

Das Cuprocyanid bildet mit Alkalicyaniden wasserlösliche und durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzbare Doppelsalze (siehe § 896, Nr. 3 u. 5).

---

[1]) Ein inniges Gemisch von Natriumhydrat und Calciumoxyd.

[2]) Man muss daher einen Ueberschuss von Silbernitrat anwenden, um den Niederschlag zu erhalten. Bei dieser Reaction wendet man, wie bei allen analogen Versuchen, besser die umgekehrte Fällung an, d. h. man giesst die zu prüfende Lösung in das Reagens.

[3]) Ueber die Löslichkeit des Silbercyanides vergl. Thaulow: *J. prakt. Ch.* **31** (1844), 223; G. Gregor: *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 30; O. Brunck: *B.* **34** (1901), **1604**.

11*. Setzt man zu der durch ein Alkalihydrat alkalisch gemachten Lösung eines Cyanides ein wenig Ferro- und Ferrisalz (Sulfat oder Chlorid) und säuert dann durch Salzsäure an, so werden die anfangs gebildeten Eisenhydrate gelöst und es bleibt intensiv blaues Ferri-Ferrocyanid (Berliner Blau) zurück.

Theoretisch erscheint zwar der erste Zusatz eines Alkalihydrates nicht erforderlich, thatsächlich ist er es aber dennoch.

Das Mercuricyanid giebt diese Reaction nicht.

12*. Mit Ammonium-Polysulfid behandelt, geben die Cyanide beim Abdampfen einen Rückstand, welcher Sulfocyanid enthält:

$$KCy + (NH_4)_2S_2 = KCyS + (NH_4)_2S,$$
$$HgCy_2 + 2\,(NH_4)_2S_2 = HgS + 2\,(NH_4)CyS + (NH_4)_2S.$$

Das Ammoniumsulfid verschwindet beim Abdampfen.

Der Abdampfrückstand giebt, in Wasser aufgenommen und sodann filtrirt, eine farblose Flüssigkeit, welche sich auf Zusatz einer sauren Lösung von Ferrichlorid, in Folge Bildung von Ferrisulfocyanid, blutroth färbt (siehe § 1551, Nr. 9).

Diese Reaction wurde von Liebig[1]) entdeckt.

13*. Mit wasserfreiem Natriumhyposulfit erhitzt, geben die Cyanide eine Masse, welche ebenfalls Sulfocyanid enthält, neben Natriumpolysulfid, welches aus dem im Ueberschusse angewandten Hyposulfite entstanden ist; denn dieses Salz zersetzt sich entsprechend der Gleichung:

$$4\,Na_2S_2O_3 = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$

Dieses Polysulfid ist es, welches das Cyanid in Sulfocyanid überführt:

$$2\,AgCy + Na_2S_5 = Ag_2S + 2\,NaCyS + 2\,S.$$

Nimmt man das Product in Wasser auf und filtrirt alsdann, so erhält man eine Flüssigkeit, in welcher Salzsäure und Ferrichlorid im Ueberschusse die für die Sulfocyanide charakteristische rothe Färbung hervorrufen.

Man muss einen Ueberschuss von Ferrichlorid anwenden, weil die ersten zugesetzten Portionen von dem Schwefelwasserstoff, welcher von der Zersetzung des vom Hyposulfit-Ueberschusse herrührenden Alkalisulfides stammt, reducirt werden[2]).

---

[1]) *Ann.* **61** (1847), 127.

[2]) Vortmann bedient sich zur Auffindung der Cyanide der Reaction, durch welche dieselben beim Behandeln mit Kaliumnitrit, Ferrichlorid und verdünnter Schwefelsäure in der Wärme in Nitroprussid übergeführt werden (*Rep. anal. Ch.* **6** (1886), 559). Nach dem Erkalten neutralisirt er mit Ammoniak und weist das Nitroprussid mittels Natriumsulfid nach, welches das Product intensiv violett färbt (siehe § 1609, Nr. 1). De Koninck ist von den Resultaten nach diesem Verfahren nicht befriedigt gewesen.

Eigenschaften der Ferrocyanide der Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums.

1549. 1. Die Ferrocyanide entsprechen einer Säure $H_8Fe_2Cy_{12}$, dem Wasserstoff-Ferrocyanid, welches ziemlich starken Säure-Charakter besitzt, denn es zersetzt Carbonate und Acetate.

In den Ferrocyan-Verbindungen verhält sich das Eisen den Fällungs-Reagentien gegenüber nicht wie in den gewöhnlichen Ferrosalzen; namentlich wird es nicht durch die Hydrate, Carbonate und Sulfide der Alkalien gefällt.

2*. Die einfachen Ferrocyanide der Alkalien und der alkalischen Erden sind hellgelb und in Wasser löslich (s. § 456, Nr. 11).

3. Verdünnte und kalte Säuren geben bei ihrer Einwirkung auf die Ferrocyanide keinen Cyanwasserstoff. Wohl aber tritt Cyanwasserstoff beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf:

$$K_8Fe_2(CN)_{12} + 3\,H_2SO_4 = 6\,HCN + K_2Fe_2(CN)_6 + 3\,K_2SO_4.$$

Concentrirte Salzsäure scheidet aus concentrirter wässriger Kalium-Ferrocyanid-Lösung die feste, weisse, sich schnell bläuende Säure $H_8Fe_2Cy_{12}$ aus.

4. Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, geben die Ferrocyanide beim Erhitzen Kohlenoxyd, schweflige Säure, Ferrisulfat[1]), Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat. Die Zersetzung verläuft vermuthlich in zwei Phasen, den beiden folgenden Formeln entsprechend:

a. $$K_8Fe_2(CN)_{12} + 22\,H_2SO_4 + 12\,H_2O = Fe_2(SO_4)_2 + 8\,KHSO_4 + 12\,(NH_4)HSO_4 + 12\,CO,$$

b. $$Fe_2(SO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

In der zweiten Phase scheiden sich röthliche Krystalle aus, welche nach Fownes, abgesehen von einem Gehalte an Krystallwasser, die der Formel $(NH_4)KFe_2(SO_4)_4$, also dem sogenannten Eisenalaun, entsprechende Zusammensetzung haben[2]).

5*. Mit einem festen Alkalihydrate oder mit Natronkalk erhitzt, geben die Ferrocyanide Ammoniak.

6. Mercurioxyd zersetzt sie, es bildet Mercuricyanid.

— Da die Ferrocyanide der Metalle im engeren Sinne im Allgemeinen sowohl in Wasser als auch in verdünnten Säuren unlöslich sind, so erhält man Niederschläge, wenn man irgend eine Lösung eines Metallsalzes in die Lösung eines Ferrocyanides der Alkalien oder der alkalischen Erden giesst. Unter diesen Reactionen sind die folgenden die wichtigsten:

7*. Silbernitrat ruft einen weisslichen Niederschlag von

[1]) Nicht veröffentlichte, in meinem Laboratorium von K. Schroeder ausgeführte Versuche ergaben, dass das Endproduct der Zersetzung kein Ferrosalz enthält. (Meineke.)

[2]) Nach Gmelin, *Handb. d. organ. Ch.* I (1848), S. 371, in *The London and Edinburgh Philos. Mag. and Journal* (von Brewster, Taylor und Phillips) **24** (1806), 21. Den oben angegebenen Verlauf der Zersetzung haben Versuche, welche in meinem Laboratorium von K. Schroeder ausgeführt wurden, bestätigt. (Meineke.)

Silber-Ferrocyanid hervor, welcher in Ammoniak und in verdünnter Salpetersäure unlöslich, dagegen in kochender verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), sowie auch in Kaliumcyanid löslich ist.

8*. Cuprisulfat giebt mit Kalium-Ferrocyanid einen braunvioletten, in Ammoniak löslichen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Cupri-Ferrocyanid (Hatchett's Braun) oder von Cupri-Kalium-Ferrocyanid[1]) (siehe § 896, Nr. 9), und mit anderen Ferrocyaniden gleichfalls gefärbte, wahrscheinlich ähnliche Doppel-Verbindungen.

9. Zinksulfat erzeugt einen weissen Niederschlag von Zink-Ferrocyanid, $Zn_4Fe_2Cy_{12}$, oder von Zink-Kalium-Ferrocyanid, $Zn_3K_2Fe_2Cy_{12}$, welcher in verdünnten Säuren, in Ammoniak und in Ammoniumsalzen unlöslich ist (vergl. § 657, Nr. 12 u. § 671).

10*. Ferrichlorid giebt einen blauen Niederschlag von Ferri-Ferrocyanid $(\overset{VI}{Fe_2})_4(\overset{IV}{Fe_2}Cy_{12})_3$ (Berliner Blau)[2]). Ist die Menge des entstandenen Niederschlages sehr gering, so bleibt er in der Flüssigkeit so fein suspendirt, dass man die Mischung für eine Lösung halten könnte; erst nach langem Stehen beobachtet man, dass man es in der That mit einem Niederschlage zu thun hat (vergl. § 569, Nr. 14).

Diese Verbindung verhält sich beim Behandeln mit einem Alkalihydrate wie ein Ferrisalz: es wird Ferrihydroxyd gefällt und gleichzeitig entsteht ein Alkali-Ferrocyanid:

$$(\overset{VI}{Fe_2})_4(\overset{IV}{Fe_2}Cy_{12})_3 + 24\,NaOH = 4\,Fe_2(OH)_6 + 3\,Na_8Fe_2Cy_{12},$$

ein Grund, weshalb man das Berliner Blau als Ferrisalz des Wasserstoff-Ferrocyanides auffasst.

Giebt man zu dem Reactionsgemisch wieder Salzsäure in geringem Ueberschuss, so bildet sich naturgemäss wieder Berliner Blau.

11. Ferrosalze, welche vollkommen frei von Ferrisalz sind, erzeugen mit Kalium-Ferrocyanid einen weissen Niederschlag (Ferro-Kalium-Ferrocyanid), welcher unter dem oxydirenden Einflusse der Luft schnell blau wird (siehe § 570, Nr. 11). Mit anderen Ferrocyaniden entstehen ähnliche Reactionen.

12. Ferrocyanide in saurer Lösung entfärben — wie alle Ferroverbindungen — Kaliumpermanganat und werden in Ferricyanide übergeführt:

$$5\,K_8Fe_2Cy_{12} + K_2Mn_2O_8 + 14\,H_2SO_4 = 5\,K_6Fe_2Cy_{12} + 12\,KHSO_4 + Mn_2(SO_4)_2 + 8\,H_2O.$$

Ebenso verhalten sich Ferrocyanide, z. B. Kalium-Ferrocyanid,

---

[1]) Ob der Niederschlag Kalium enthält oder nicht, darüber gehen die Meinungen aus einander. Nach G. Rauter (*Z. angew. Ch.* **1895**, 315) ist er reines Cupri-Ferrocyanid, nach F. Reindel (*J. prakt. Ch.* **103** (1868), 166) ist er Cupri-Kalium-Ferrocyanid, selbst bei Anwesenheit von überschüssigem Kupfersalz.

[2]) Die Bildung des „Berliner Blau" wurde schon vor 200 Jahren und zwar zuerst von Diesbach beobachtet.

gegenüber Chlor, Brom oder Bleisuperoxyd sowie salpetriger Säure; es entsteht an der Farbe erkennbares Kalium-Ferricyanid (vergl. § 570, Nr. 13):

$$K_8Fe_2Cy_{12} + Cl_2 = K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,KCl.$$

13*. Mit wasserfreiem Natriumhyposulfit bez. mit Alkalipolysulfid erhitzt, geben die Ferrocyanide Alkali-Sulfocyanid, wie die einfachen Cyanide; das Eisen wird in Eisensulfid umgewandelt (siehe § 1548, Nr. 13).

Eigenschaften der Ferricyanide der Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums.

1550. 1. Die Ferricyanide entsprechen der Säure $H_6Fe_2Cy_{12}$, dem Wasserstoff-Ferricyanid. Das Eisen lässt sich in diesen Verbindungen durch die gewöhnlichen Reagentien auf nassem Wege nicht auffinden.

2*. Die Ferricyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind, krystallisirt, rubinroth gefärbt; gepulvert, sind sie grünlichgelb. Sie sind in Wasser löslich; die Lösungen sind dunkelgelb, mit einem Stich in Grün, wie ihr Pulver.

3. Sie verhalten sich Säuren, Alkalihydraten und Mercurioxyd gegenüber ähnlich wie die Ferrocyanide (siehe § 1549, Nr. 3 bis 6).

— Wie die Ferrocyanide geben sie mit der Mehrzahl der Lösungen von Metallsalzen Niederschläge:

4*. Mit Silbernitrat erhält man einen braunrothen Niederschlag von Silber-Ferricyanid, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in siedender verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), sowie auch in Kaliumcyanid und vornehmlich in Ammoniak (vergl. die Reaction der Ferrocyanide § 1549, Nr. 7).

5. Cuprisulfat bildet einen gelbgrünen Niederschlag von Cupri-Ferricyanid.

6. Zinksulfat erzeugt einen bräunlichgelben Niederschlag von Zink-Ferricyanid, $Zn_3Fe_2Cy_{12}$, welcher in nicht zu stark verdünnten Säuren und in Ammoniak löslich ist (vergl. § 657, Nr. 13).

7*. Ferrosulfat giebt einen dunkelblauen Niederschlag von Ferro-Ferricyanid, $\overset{IV}{(Fe_2)_3}\overset{VI}{(Fe_2)_2}Cy_{24}$ (Turnbulls Blau), welcher dem Berliner Blau sehr ähnelt (siehe § 570, Nr. 12).

Mit einem Alkalihydrate behandelt, giebt das Ferro-Ferricyanid einen Niederschlag von Ferro-Ferri-Hydrat und eine Lösung von Alkali-Ferrocyanid. Die Reaction vollzieht sich in zwei Phasen; in der ersten wird das Ferro-Ferricyanid unter Fällung von Ferrohydroxyd und Bildung von Alkali-Ferricyanid (vergl. § 1549, Nr. 10) zerlegt:

$$\overset{IV}{(Fe_2)_3}(Fe_2Cy_{12})_2 + 12\,NaOH = 3\,Fe_2(OH)_4 + 2\,Na_6Fe_2Cy_{12};$$

in der zweiten Phase wird das Ferricyanid durch einen Theil des Ferrohydrates und das Alkalihydrat zu Ferrocyanid reducirt:

$$Na_6Fe_2Cy_{12} + 2\,NaOH + Fe_2(OH)_4 = Na_8Fe_2Cy_{12} + Fe_2(OH)_6.$$

8. Die Ferrisalze bilden in so fern eine Ausnahme, als sie in Lösungen von Ferricyaniden keinen Niederschlag bilden; sie rufen in denselben nur eine verhältnissmässig schwache bräunliche Färbung hervor (vergl. § 1549, Nr. 10 u. 11).

— Die Ferricyanide sind, besonders in alkalischer Lösung, ziemlich energisch wirkende Oxydationsmittel und leicht zu Ferrocyaniden reducirbar.

9. Sie führen in Alkalihydrat gelöstes Chromihydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur in Alkalichromat über:

$$3\,K_6Fe_2Cy_{12} + Cr_2(OH)_6 + 10\,KOH = 3\,K_8Fe_2Cy_{12} + 2\,K_2CrO_4 + 8\,H_2O.$$

10. In Gegenwart von Salzsäure zerlegen die Ferricyanide das Kaliumjodid und geben Jod und Wasserstoff-Ferrocyanid:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,KJ + 8\,HCl = H_8Fe_2Cy_{12} + 8\,KCl + J_2.$$

11. Wasserstoffsuperoxyd und Ferricyanide reduciren sich gegenseitig in alkalischer Lösung unter Entwickelung von Sauerstoff[1]) (s. § 1564).

12. In Gegenwart von Alkalisulfiden sind die Ferricyanide in Lösung nicht existenzfähig; sie werden durch dieselben zu Ferrocyaniden unter Ausscheidung von Schwefel reducirt:

$$Na_6Fe_2Cy_{12} + Na_2S = Na_8Fe_2Cy_{12} + S.$$

13. Schweflige Säure reducirt die Ferricyanide in saurer Lösung zu Ferrocyaniden.

14. Die Ferricyanide färben Diphenylamin-Sulfat blau.

15*. Mit wasserfreiem Natriumhyposulfit erhitzt, geben die Ferricyanide dieselben Producte wie die Ferrocyanide (siehe § 1549, Nr. 13).

Eigenschaften der Cyanate[2]).

1550a. 1. Die Cyanate leiten sich von der Cyansäure H(CN)O bez. HCyO ab. Diese Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Sie ist nur bei sehr niedriger Temperatur (Kältemischung) beständig; ihre Lösung ist unbeständig.

Die wichtigsten Cyanate, die Alkalicyanate, werden leicht durch Oxydation der Cyanide, namentlich durch Schmelzen derselben mit einem leicht reducirbaren Oxyde, wie Bleioxyd oder Mangansuperoxyd, erhalten:

$$KCy + PbO = KCyO + Pb\,^3).$$

---

[1]) Lunge: *B.* **10** (1886), 868.

[2]) Grössere Mengen von Cyaniden in den Cyanaten (Gemische, wie sie in den Handelsmarken der Cyanide vorliegen) verdecken oder verhindern sogar die meisten Reactionen der Cyanate.

[3]) Bei der Oxydation der Cyanide auf nassem Wege mittelst Kaliumpermanganat bilden sich verschiedentliche Producte. Man hat dabei festgestellt

Die Alkalicyanate sind im trockenen Zustande sehr beständig, selbst bei hoher Temperatur, wie aus ihrer soeben erwähnten Darstellungsweise hervorgeht.

Behandelt man ein Cyanat mit einer starken Säure, so kann man eine polymere Modification der Cyansäure erhalten, deren grösster Theil sich jedoch mit Wasser zersetzt unter Bildung von Kohlendioxyd und Ammoniak, welch letzteres mit dem Ueberschuss der angewandten Säure ein entsprechendes Salz liefert[1]):

$$2\,K(CN)O + 2\,H_2SO_4 + 2\,H_2O = K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,CO_2.$$

Das entweichende Gas besitzt einen stechenden Geruch, weil eine kleine Menge nicht zersetzter Cyansäure mitgerissen wird.

Die Alkali- und Erdalkalicyanate sind Lakmus gegenüber neutral.

Die Cyanate besitzen keine eigene Färbung.

2. In Berührung mit Wasser unterliegen die Cyanate schon in der Kälte einer allmählichen, vollständigen Zersetzung. Sie gehen in Carbonate über und liefern ausserdem Ammoniumcarbonat:

$$Ca(CNO)_2 + 4\,H_2O = CaCO_3 + (NH_4)_2CO_3.$$

Wärme begünstigt diese Reaction.

3. Die Ammoniumsalze, namentlich das Sulfat, liefern mit Cyanat-Lösung in Folge doppelter Umsetzung das in Wasser sehr leicht lösliche Ammoniumcyanat:

$$2\,K(CN)O + (NH_4)_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,(NH_4)(CN)O.$$

Dieses Salz erfährt langsam in der Kälte, sogleich beim Kochen seiner Lösung, eine höchst interessante molekulare Umlagerung, indem es in Harnstoff bez. Carbamid, $CO(NH_2)_2$[2]), übergeht.

4. Baryumchlorid giebt in den Cyanat-Lösungen keinen Niederschlag, da Baryumcyanat in Wasser löslich ist. Jedoch trübt sich die Flüssigkeit in der Kälte nach einiger Zeit, beim Kochen sogleich, und zwar in Folge der Bildung von Carbonat (vergl. Nr. 2). Durch Zugabe von Alkohol wird auch Baryumcyanat gefällt.

Das im Anfang der Reaction gebildete Ammoniumcarbonat kann

(E. Baudrimont: *Mon. sc. de Quesneville* [3] **10** (1880), 472): salpetrige Säure, Salpetersäure, Kohlendioxyd, Ameisensäure, Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff.

In alkalischer Lösung bilden sich im Wesentlichen Nitrite.

In schwefelsaurer Lösung erhält man, wahrcheinlich gemäss der Formel:

$$10\,KCN + 2\,K_2Mn_2O_8 + 18\,H_2SO_4 = 5\,CO(NH_2)_2 + 14\,KHSO_4 + 2\,Mn_2(SO_4)_2 + 5\,CO_2 + H_2O,$$

50 % der Theorie an Harnstoff.

Bei Behandlung des Cyanides mit Kaliumpermanganat in der Kälte und darauf mit Ammoniumsulfat bei Siedehitze bildet sich Harnstoff (J. Volhard: *Ann.* **259** (1890), 377), welcher — wenn er nicht das unmittelbare Product der Oxydation ist — eine intermediäre Bildung von Cyanat beweist.

[1]) Ueber die Beständigkeit der Cyanate bei Gegenwart von Basen und von Säuren siehe Berthelot und André: *Bull. Soc. ch.* [2] **47** (1887), 840.

[2]) F. Wöhler: *Pogg. Ann.* **12** (1828), 253.

durch Umsetzung mit dem noch nicht zersetzten Cyanat Ammoniumcyanat und demgemäss auch Harnstoff liefern (vergl. Nr. 3).

5. Die Calciumsalze verhalten sich wie Baryumchlorid.

6. Silbernitrat ruft in neutralen Cyanat-Lösungen einen weissen, käsigen, in verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Ammoniumnitrat und Kohlendioxyd löslichen Niederschlag von Silbercyanat, AgCyO, hervor (vergl. Nr. 1):

$$Ag(CN)O + 2\,HNO_3 + H_2O = AgNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2\,^{1}).$$

Das Silbercyanat ist in Ammoniak, in Kaliumcyanid und in Natriumhyposulfit löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Feuererscheinung und Explosion.

7. Mercurichlorid und -Nitrat liefern nicht sogleich einen Niederschlag. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Zersetzung des Cyanates.

8. Mercuronitrat liefert einen voluminösen, grauen Niederschlag, gleichgültig, ob das Reagens im Ueberschuss ist oder nicht.

9. Bleiacetat giebt in genügend concentrirten Lösungen einen weissen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag. Wird die Cyanat-Lösung mit einer sehr geringen Spur Essigsäure angesäuert, um die Anwesenheit von Carbonat zu vermeiden, so nimmt der Niederschlag die Form feiner Nadeln an.

10. Eine zu einer Alkalicyanat-Lösung gegossene Cuprisulfat-Lösung nimmt eine dunklere Färbung an. In der Kälte entsteht kein Niederschlag sofort, wie auch das Mengen-Verhältniss der Reagentien sein mag; in der Wärme entsteht ein hellblauer, voluminöser, zweifellos auf die Bildung von Carbonat zurückzuführender Niederschlag (vergl. Nr. 2). Bei Zugabe von schwefliger Säure entfärbt sich die Mischung, aber ohne dass ein Niederschlag entsteht.

11. Ferrichlorid in möglichst säurefreier Lösung fällt die Cyanat-Lösungen nicht, jedoch färbt sich das Flüssigkeits-Gemisch bald dunkel, alsdann trübt es sich und giebt schliesslich einen gelben Niederschlag in Folge der Zersetzung des Cyanates.

12. Cobaltochlorid färbt eine Cyanat-Lösung blau; diese Färbung verschwindet nicht durch Zugabe einer Spur von Essigsäure.

13. Mit festem Kalium- oder Natriumhydrat erhitzt, geben die Cyanate Ammoniak und Alkalicarbonat (vergl. § 1548, Nr. 5):

$$K(CN)O + KOH, H_2O\,^{2}) = NH_3 + K_2CO_3.$$

14. Im festen Zustande wie in Lösung mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefern die Cyanate Ammoniumsulfat und Kohlendioxyd (vergl. Nr. 1; siehe auch § 1548, Nr. 4):

$$K(CN)O + 2\,H_2SO_4 + H_2O = KHSO_4 + (NH_4)HSO_4 + CO_2.$$

---

[1]) F. Wöhler: *Gilbert's Ann.* [3] **13** (1823), 157.

[2]) Das feste Kaliumhydrat des Handels enthält gewöhnlich ein Molekül Krystallwasser.

15. Die Cyanate werden durch Aluminium und Alkalihydrat[1]) nicht zu Cyaniden reducirt (vergl. § 1551, Nr. 4).

16. Mit Magnesium-Pulver erhitzt, schmelzen die Alkalicyanate; bei dunkler Rothgluth erfolgt eine äusserst lebhafte Reaction (Feuererscheinung). Das Schmelzproduct enthält Cyanid[2]), welches leicht an seinen gewöhnlichen Reactionen[3]) zu erkennen ist.

17. Schmilzt man ein Cyanat mit einem Gemisch von Kohle und trocknem Kalium- oder Natriumhydrat, so resultirt gleichfalls Alkalicyanid. Zur Reduction der Alkalicyanate genügt Kohle allein[4]):

$$KCyO + C = KCy + CO.$$

18. Weder durch Verdampfen ihrer Lösung in Gegenwart von Ammoniumpolysulfid noch durch Schmelzen mit trockenem Natriumhyposulfit werden die Cyanate in Sulfocyanide verwandelt[5]) (vergl. § 1548, Nr. 12 u. 13).

19. Weder durch Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung noch durch Chromsäure werden die Cyanate auf nassem Wege oxydirt.

20. Mit trocknem Kaliumdichromat erhitzt, werden sie oxydirt; es entsteht neutrales Chromat und Chromioxyd:

$$2\,Na(CN)O + 3\,K_2Cr_2O_7 = Na_2CrO_4 + 3\,K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 2\,CO_2 + N_2.$$

Eigenschaften der Sulfocyanide.

1551. 1. Die Sulfocyanide, auch Thiocyanide oder Rhodanide genannt, entsprechen der im freien Zustand eine farblose, stechend wie Essigsäure riechende Flüssigkeit bildenden, in wässriger verdünnter Lösung ziemlich beständigen Rhodanwasserstoff-Säure, H(CN)S bez. HCyS.

Die von färbenden Metallen freien Sulfocyanide sind farblos.

2. Verdünnte Säuren zerstören bei gewöhnlicher Temperatur die Sulfocyanide nicht. Mit Salpetersäure erhitzt, geben sie eine rothe Färbung, dann werden sie zersetzt unter anhaltender Gasentwickelung — Bildung von Cyanwasserstoff (Vorsicht!) und schwefliger Säure. Das rothe Product ist unbeständig und in Aether unlöslich (vergl. Nr. 9). Concentrirte Salpetersäure bewirkt eine heftige Reaction und Bildung von Schwefelsäure.

3. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt, geben die Sulfocyanide Schwefelwasserstoff.

---

[1]) De Koninck: unveröffentlichte Versuche.

[2]) De Koninck: unveröffentlichte Versuche.

[3]) H. Aufschläger (*Sitzgsber. d. Kais. Akad. d. Wiss.* (Wien), Math.-naturw. Classe, Abth. IIb, **101** (1892), 278) hat die Reduction der Cyansäure mittels Zinkstaub in der Rothgluth bewirkt:

$$2\,HCyO + 3\,Zn = ZnCy_2 + 2\,ZnO + H_2.$$

[4]) H. Rose: *Traité complet de chimie analytique*, I (Paris 1859), S. 739.

[5]) De Koninck: nicht veröffentlichte Versuche.

4. Wenn Aluminium in Gegenwart eines Alkalihydrates auf Sulfocyanid einwirkt, so entsteht Alkalisulfid, erkennbar an der violetten Farbe, welche auf Zusatz von Natrium-Nitroprussid entsteht (§ 1609, Nr. 7).

5. Mit einem festen Alkalihydrate oder mit Natronkalk erhitzt, geben die Sulfocyanide, wie die anderen Cyanverbindungen, Ammoniak.

6*. Silbernitrat ruft in den neutralen oder sauren Sulfocyanid-Lösungen einen klumpigen, weissen Niederschlag von Silber-Sulfocyanid hervor, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich, besonders beim Erwärmen, in Ammoniak:

$$KCyS + AgNO_3 = AgCyS + KNO_3.$$

Das Silber-Sulfocyanid kann durch Zink oder Cadmium reducirt werden, wie das Chlorid (siehe § 1001, Nr. 2).

7. Mercuronitrat im Ueberschusse giebt einen Niederschlag von Mercuro-Sulfocyanid, welches aber in Mercuri-Sulfocyanid und metallisches Quecksilber zerfällt, weshalb der Gesammt-Niederschlag von reducirtem Quecksilber grau gefärbt ist (siehe § 980, Nr. 13).

8. Cuprisulfat und schweflige Säure zusammen erzeugen einen weisslichen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Cupro-Sulfocyanid (siehe § 896, Nr. 13).

9*. Ferrichlorid in saurer Lösung färbt die Sulfocyanid-Lösungen intensiv blutroth[1]). Das gefärbte Reactionsproduct ist ätherlöslich (siehe § 569, Nr. 13).

10. Die Sulfocyanide sind Reductionsmittel; sie reduciren namentlich Kalium-Permanganat und -Chromate in Gegenwart von Schwefelsäure. Ferner werden durch sie Arsenate zu Arseniten reducirt.

11. Wie alle sulfurirten Verbindungen, geben die Sulfocyanide mit Soda im Reductionsfeuer Schwefelleber (siehe § 1594, Nr. 11), und mit Soda und Salpeter oder Alkalichlorat geschmolzen, Alkalisulfat (siehe § 1594, Nr. 10).

Bestimmung der Cyanide.

1. Cyanide der Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und des Wasserstoffs (Blausäure)[2]).

A. Durch Wägung.

1552. Durch Silbernitrat[3]). Man giesst in die Lösung eine in geringem Ueberschuss abgemessene Menge von Silbernitrat-Lösung, und

[1]) Nach Krüss: *B.* **22** (1889), 2061 rührt die Färbung von löslichem Ferri-Kalium-Sulfocyanid her, welches der Formel $(CyS)_3Fe \cdot 3\,CySK$ oder $(CyS)_3Fe \cdot 9\,CySK$ entsprechen soll.

[2]) Ueber die Auffindung und Bestimmung der Blausäure in officinellen Wässern vergl. G. Gregor: *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 30.

[3]) A. Souchay: *Z. anal. Ch.* **2** (1863), 173; G. Feldhaus: ebd. **3** (1864), 34.

erst dann säuert man, wenn die Lösung nicht etwa schon sauer ist, mit Salpetersäure an. Ueberschuss an Salpetersäure sowie Erwärmung müssen vermieden werden, da Silbercyanid in warmer, selbst sehr verdünnter Salpetersäure merklich löslich ist[1]).

Verfährt man anders, d. h. säuert man vorher die Lösung an, so würde man Gefahr laufen, dass Cyanwasserstoff entweicht und sich der Bestimmung entzieht.

Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus.

Man kann das Silbercyanid entweder durch Glühen zersetzen und das reducirte Metall wägen[2]), oder auch das auf einem tarirten Filter gesammelte und bei 100° getrocknete Cyanid wägen. Zur gegenseitigen Controlle kann man auch beide Verfahren nach einander anwenden.

B. Durch Titrimetrie.

1553. I. **Durch Silbernitrat**[3]). Wir setzen voraus, dass das Cyan in einem Alkalicyanide bestimmt werden soll.

Man lässt die titrirte Silberlösung (§ 1014, S. 99)[4]) in die Lösung des Cyanides einfliessen. Zu Anfang entsteht kein bleibender Niederschlag, in Folge der Bildung des löslichen Doppelcyanides:

$$2\,KCy + AgNO_3 = (AgCy, KCy) + KNO_3.$$

Hat diese Reaction ihr Ende erreicht, so bewirkt der geringste weitere Zusatz von Silbersalz eine dauernde Trübung, welche die Endreaction anzeigt und welche von einer Fällung von Silbercyanid herrührt:

$$(AgCy, KCy) + AgNO_3 = 2\,AgCy + KNO_3.$$

Will man nach demselben Verfahren die Blausäure titriren, so führt man sie durch Zusatz eines Alkalihydrates in Alkalicyanid über. Ein Ueberschuss von Alkali schadet ebensowenig wie die Anwesenheit von Chlorid oder Cyanat[5]).

In Gegenwart von Ammoniumsalzen ist das Verfahren, in Folge der Löslichkeit des Silbercyanides in Ammoniak, nicht anwendbar.

— Das obige Verfahren hat vor einigen Jahren eine Abänderung erfahren, welche — wie es scheint schon an und für sich vortheilhaft — namentlich in so fern Vorzug verdient, als sie die Bestimmung der Cyanide in Gegenwart von Ammonium-Verbindungen auszuführen gestattet.

Die Abänderung besteht darin[6]), dass man in ammoniakalischer Lösung mit einer kleinen Menge Kaliumjodid als Indicator arbeitet.

Da Kaliumjodid in Alkalicyaniden löslich, in Ammoniak hingegen

---

[1]) Thaulow: *J. prakt. Ch.* **31** (1844), 223; O. Brunck: *B.* **34** (1901), 1604.
[2]) H. Rose: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 119.
[3]) Liebig: *Ann.* **77** (1851), 102.
[4]) Man wendet eine wenig concentrirte Flüssigkeit an, z. B. mit $T_{Cy} = 0{,}001$ gr.
[5]) J. W. Mellor: *Z. anal. Ch.* **40** (1901), 17.
[6]) G. Denigès: *Ann. de ch. et de phys.* [7] **6** (1895), 381.

unlöslich ist, kann sich die ammoniakalische Flüssigkeit, in Folge der Fällung einer Spur von Jodid, nur dann trüben, wenn sie kein freies Cyanid mehr enthält, d. h. wenn — wie in dem ursprünglichen Verfahren — die Gesammtmenge des Cyanides in das Doppelcyanid $AgKCy_2$ verwandelt worden ist.

— Man kann die Cyanide, bei Abwesenheit von Chloriden, auch bestimmen, indem man eine im Ueberschuss bemessene Menge titrirter Silbernitrat-Lösung hinzufügt, mit verdünnter Salpetersäure ansäuert, wie für eine gewichtsanalytische Bestimmung, und den Silber-Ueberschuss mit Sulfocyanid titrimetrisch ermittelt[1]) (vergl. § 1445, Bestimmung der Chloride).

1554. II. **Durch Jod**[2]). Jod reagirt mit den Alkalicyaniden gemäss der Formel:

$$KCy + J_2 = KJ + JCy.$$

Um ein Alkalicyanid nach diesem Verfahren zu bestimmen, setzt man zu der Lösung mit Kohlensäure gesättigtes Wasser und lässt dann die titrirte Jodlösung einfliessen, bis die gelbe, von einem kleinen Jodüberschusse herrührende Farbe bestehen bleibt.

Um das Verfahren auf Blausäure anzuwenden, neutralisirt man diese zunächst durch ein Alkalihydrat und setzt dann Kohlensäure enthaltendes Wasser hinzu, bis die Mischung Curcumapapier nicht mehr bräunt.

Wie die Autoren des Verfahrens festgestellt haben und F. Mohr[3]) bestätigt hat, kann man Stärke als Indicator nicht anwenden, da sie das Ende des Versuches sehr unregelmässig anzeigt, so dass die Resultate vollständig ungenau werden.

Dieses Verhalten der Stärke ist nicht aufgeklärt. Die Anwendung des Kohlendioxydes hat den Zweck, Alkali-Hydrat, -Carbonat und -Sulfid, welche dem Cyanid beigemengt sein können, in Bicarbonat zu verwandeln.

2. Mercuricyanid.

Durch Wägung.

1555. I. **Durch Silbernitrat.** Die Silbersalze geben mit Mercuricyanid keine glatte Reaction; man ist daher genöthigt, das Quecksilber zu entfernen, bevor man das Cyan als Silbercyanid fällen kann.

Man setzt[4]) zu der Lösung, welche das Quecksilbercyanid enthält, eine ammoniakalische Lösung von Zinknitrat im Ueberschuss und dann allmählich Schwefelwasserstoffwasser, bis Zinksulfid beginnt, sich abzu-

[1]) J. Volhard: *Ann.* **190** (1877), 47.

[2]) Fordos und Gélis: *J. de pharm. et de chim.* **23** (1853), 48; *J. pr. Ch.* **59** (1853), 255.

[3]) Mohr-Classen: *Titrirmethode*, 7. Aufl. (1896), S. 330 f.

[4]) Rose und Finkener: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 288.

scheiden. Der Niederschlag, welcher alles Quecksilber enthält, wird durch Filtration entfernt und mit Ammoniak enthaltendem Wasser ausgewaschen.

Das Filtrat, welches frei von Schwefelwasserstoff ist und in welchem sich der Rest des Zinks findet, wird mit Silbernitrat im Ueberschusse versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wodurch die Fällung des Silbercyanides vollständig wird. Nach vollständigem Absitzen decantirt man die klare Flüssigkeit, übergiesst den Niederschlag mit etwas Silbernitrat-Lösung und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade.

Diese Behandlung des Niederschlages bezweckt, die Spuren von Zinkcyanid, welche gefällt sein können, in Silbercyanid umzuwandeln.

Das Silbercyanid wird auf einem Filter gesammelt und, wie oben (§ 1552) angegeben ist, weiter behandelt.

1556. II. **Durch Verbrennung.** Man kann das Cyan im Mercuricyanid bestimmen, indem man letzteres, mit Cuprioxyd gemischt, in einem Verbrennungsrohre auf Rothgluth erhitzt und entweder die entstandene Kohlensäure oder, was jedoch weniger leicht auszuführen ist, den frei gewordenen Stickstoff auffängt. In letzterem Falle verfährt man wie bei der Elementaranalyse einer organischen Substanz nach Dumas.

Will man nur den Kohlenstoff bestimmen, so ist die Verbrennung auf nassem Wege mit Chromsäure (siehe Bestimmung des Kohlenstoffs) zu empfehlen; die gasförmigen Oxydationsproducte müssen aber auch in diesem Falle über glühendes Cuprioxyd geleitet werden, bevor sie in den zur Absorption der entstandenen Kohlensäure bestimmten Apparat gelangen. Dieses Verfahren ist wohl für alle Cyanide anwendbar[1]).

Bemerkung. Es ist nicht gelungen, wie man in Anbetracht der grossen Verwandtschaft des Quecksilbers zum Jod wohl annehmen könnte, durch dieses Reagens das Mercuricyanid titrimetrisch zu bestimmen[2]) (s. § 1424).

3. Andere normale Cyanide.

Durch Wägung.

1557. I. **Durch Silbernitrat.** Man setzt zu der Lösung Silbernitrat im Ueberschuss. Dieses fällt unmittelbar die Cyanide der Alkalien und der alkalischen Erden; aber auch die Metallcyanide, welche sich als Doppelcyanide in der Flüssigkeit befinden können, fallen mit dem Silbercyanid aus.

Nach einiger Zeit säuert man mit Salpetersäure schwach an und erwärmt auf dem Wasserbade; unter diesen Umständen geben die Metallcyanide (wenigstens die meisten von ihnen) ihrerseits Silbercyanid; das

[1]) Mein Assistent K. Schroeder hat es mit bestem Erfolge zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Kaliumferrocyanid benutzt. (Meineke.)

[2]) De Koninck: nicht veröffentlichte Versuche.

ist namentlich bei den Cyaniden des Nickels, Zinks und Kupfers der Fall.

Sobald man die Zersetzung für vollständig erachtet, setzt man Wasser hinzu, lässt erkalten und sammelt das Silbercyanid.

Das durch Glühen des Cyanides erhaltene metallische Silber wird nach dem Wägen in Salpetersäure gelöst: man überzeugt sich dann davon, dass diese Lösung kein anderes Metall enthält.

1558. II. **Durch Mercurioxyd**[1]). Die Cyanidverbindung wird gleichzeitig mit gelbem Mercurioxyd[2]) in erheblichem Ueberschusse in Wasser gelöst oder suspendirt; diese Mischung wird dann einige Minuten lang auf Siedehitze gehalten.

Unter diesen Umständen werden die Metalle als Hydroxyde gefällt und das Cyan verbindet sich mit dem Quecksilber zu Mercuricyanid.

Man filtrirt und bestimmt im Filtrate das Cyan nach dem oben (§ 1555) angegebenen Verfahren.

4. Ferrocyanide und Ferricyanide.

A. Durch Wägung.

1559. I. **Durch Mercurioxyd.** Die Ferrocyanide und die Ferricyanide, selbst diejenigen des Eisens (Berliner Blau etc.), werden durch Mercurioxyd vollständig zersetzt; man kann daher das im vorigen Paragraphen für die normalen Cyanide beschriebene Verfahren anwenden.

Bemerkung. Trotz ihrer Aehnlichkeit mit den Ferricyaniden werden die Cobalticyanide durch Mercurioxyd nicht zerlegt.

1559a. II. **Durch Bestimmung des Eisens**[3]). Die Ferrocyanide sind eventuell in Alkali-Ferrocyanide — durch Einwirkung von Alkalihydrat im Ueberschuss in der Wärme — überzuführen. Die klare Lösung wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen und die Schmelze mit Wasser extrahirt. Im unlöslichen Rückstand wird das gebildete Eisenoxyd bestimmt.

Statt durch Schmelzen kann man die Ferrocyanide, nach Schroeder, auch durch Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure zerstören.

Dieses Verfahren, welches für die Bestimmung von Ferrocyaniden vorgeschlagen ist, kann wohl auch direct für Ferricyanide Anwendung finden.

1559b. III. **Durch Bleisalze**[4]). Die Lösung des Alkali-Ferrocyanids wird mit verdünnter (4—5 %iger) Essig- oder Salpetersäure schwach angesäuert und durch Bleinitrat oder Bleiacetat gefällt. Nach 12stündigem Absitzen wird der Niederschlag filtrirt und in einer tarirten

[1]) Rose: l. cit.

[2]) Man benutzt ein Oxyd, welches durch Fällung bereitet und unter Wasser aufbewahrt ist.

[3]) L. De Koningk: *Z. angew. Ch.* **1898**, 463. Siehe auch E. Donath und B. M. Margosches: *Z. angew. Ch.* **1899**, 345.

[4]) J. A. Müller: *Bull. Soc. ch.* [3] **21** (1899), 475.

Schale mit wenig verdünnter Schwefelsäure (5 Th. H_2SO_4 + 3 Th. H_2O) zur Trockne abgedampft. Nach dem Glühen erhält man einen aus $4\,PbSO_4 + Fe_2O_3$ bestehenden Rückstand, welcher gewogen wird.

Das Verfahren ist nur auf Ferrocyanide anwendbar.

1559c. IV. **Durch Verbrennung.** Den Kohlenstoff kann man in den Eisencyaniden durch Oxydation mit Chromsäure bestimmen (vergl. § 1556).

B. Durch Titrimetrie[1]).

Ferrocyanide.

1560. I. **Durch Kaliumpermanganat[2]).** Das Verfahren beruht auf der Ueberführung dès Ferrocyanides in Ferricyanid bei Gegenwart von Schwefelsäure. Die folgende Formel giebt den Sinn der Reaction an:

$$5\,K_8Fe_2Cy_{12} + K_2Mn_2O_8 + 44\,H_2SO_4 = 42\,KHSO_4 + Mn_2(SO_4)_2 + 5\,H_6Fe_2Cy_{12} + 8\,H_2O.$$

Behufs Anwendung des Verfahrens verdünnt man die Ferrocyanidlösung so, dass sie nicht mehr als 0,2 % Ferrocyanid enthält, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark (damit kein Mangan-Ferrocyanid gefällt wird) an und lässt dann die titrirte Permanganatlösung hinzufliessen, bis die anfangs rein gelbe, alsbald von gebildetem Ferricyanide schwach grünliche Farbe der Flüssigkeit in Rothgelb übergegangen ist, ein Beweis, dass das Reagens in kleinem Ueberschusse vorhanden ist.

Die titrirte Permanganatlösung kann in gewöhnlicher Weise (§§ 466 ff.) bereitet werden; man kann aber auch ihren Titer auf eine bekannte Menge (etwa 0,2 gr) reinen Kalium-Ferrocyanides, $K_8Fe_2Cy_{12} + 6\,H_2O$, einstellen[3]).

1561. II. **Durch Alkalichromate.** Dieses Verfahren ist dem vorigen analog. Man arbeitet unter den gleichen Bedingungen mit der Lösung von Kalium-Chromat oder -Dichromat; die Endreaction erkennt man durch einen Tüpfelversuch mit Ferri-Chlorid oder -Sulfat; sie ist eingetreten, sobald der Versuch nicht die geringste Blaufärbung mehr giebt. Die titrirte Lösung wird nach der directen Methode bereitet (§ 528).

1562. III. **Durch Cuprisulfat[4]).** Die Lösung des Ferrocyanides wird mit Schwefelsäure schwach angesäuert; dann lässt man eine titrirte Lösung von Cuprisulfat (10 gr $CuSO_4 + 5\,H_2O$ auf 1 Liter) bis zur vollständigen Fällung des Ferrocyanides einfliessen. Um die Endreaction zu erkennen, giebt man einen Tropfen der Mischung auf Filtrirpapier

---

[1]) De Haen: *Ann.* **90** (1854), 160.

[2]) Die titrimetrischen Verfahren sind nur auf die löslichen Salze anwendbar; man muss daher unlösliche Verbindungen vorher zerlegen, indem man sie mit der Lösung eines Alkalihydrates oder mit Kalkmilch behandelt.

[3]) Siehe auch Gintl: *Z. anal. Ch.* **6** (1867), 446.

[4]) Bohlig: *Polyt. Notizbl.* **16** (1861), 81.

und daneben einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Ferrichlorid; solange noch nicht alles Ferrocyanid gefällt ist, entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine mehr oder weniger deutliche blaue Linie.

Die Cuprilösung kann man direct bereiten, da das Cuprisulfat leicht in vollkommener Reinheit zu erhalten ist; viel sicherer geht man aber, wenn man den Titer genau durch reines Kalium-Ferrocyanid controllirt.

Dieses Verfahren giebt zwar nicht ganz scharfe Resultate, vor den vorhergehenden hat es aber den Vorzug, dass es auch bei Gegenwart solcher Substanzen angewandt werden kann, welche, wie z. B. die Sulfocyanide, Permanganat und Chromsäure reduciren[1]).

1562a. IV. **Durch Zinkchlorid.** Ferrocyankalium kann in durch Salzsäure schwach angesäuerter Lösung mit Zinkchlorid direct titrirt werden. Das Ende der Titration wird durch Tüpfelprobe mit Uranylnitrat erkannt (vergl. Bestimmung des Zinks, § 671, Bd. I, S. 534ff.)[2])

Ferricyanide.

1563. I. **Durch Jodometrie**[3]). In Gegenwart von Salzsäure zerlegen die Ferricyanide den Jodwasserstoff: sie werden reducirt und Jod wird frei (vergl. § 1550, Nr. 10):

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,KJ + 8\,HCl = H_8Fe_2Cy_{12} + 8\,KCl + J_2.$$

Nach Carl Mohr erhält man eine glattere Reaction in Gegenwart eines Zinksalzes; dieses veranlasst die Fällung von Zink-Ferrocyanid, welches auf Jod ohne Einwirkung ist, während auf dieses das Wasserstoff-Ferrocyanid, welches sich unter dem Einflusse der Salzsäure bildet, nicht vollständig unwirksam ist.

Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: Man setzt zur Ferricyanidlösung Kaliumjodid im Ueberschuss und säuert mit Salzsäure an; dann fügt man reines Zinksulfat zu, verdünnt mit Wasser und titrirt das Jod mit Natriumhyposulfit (§ 1417).

1563a. II. **Andere Verfahren.** Man reducirt das Ferricyanid zu Ferrocyanid und bestimmt dieses nach einem der obigen Verfahren.

Diese Reduction bewirkt man sehr gut in der Weise, dass man die ziemlich concentrirte Lösung des Ferricyanides in ein enges Glas bringt und darin mit Natriumamalgam behandelt[4]). Nach beendeter Reduction entfernt man das Quecksilber.

Auch durch Ferrohydrat lassen sich die Ferricyanide reduciren; zu dem Zwecke macht man die Lösung durch ein fixes Alkalihydrat alkalisch,

---

[1]) Es giebt auch ein analoges Verfahren für technische Zwecke, welches auf der Anwendung von Ferrisalzen beruht (Rheineck: *Ch. Centrbl.* [3] **2** (1871), 778).

[2]) Ueber die Bestimmung des Ferrocyans in der Gasreinigungsmasse siehe u. A.: C. Moldenhauer und W. Leybold: *J. Gasbeleuchtg.* **32** (1889), 155; Gasch ebend. 166; Knublauch: ebend. 450; Drehschmidt: ebend. **35** (1892), 221.

[3]) Lenssen: *Ann.* **91** (1854), 240; C. Mohr: ebendas. **105** (1858), 62.

[4]) Gintl: *Z. anal. Ch.* **6** (1867), 446.

erhitzt zum Kochen und giesst nach und nach Ferrosulfat hinzu, bis der anfangs braune Niederschlag (Ferrihydroxyd) schwärzlich wird (Ferro-Ferri-Hydroxyd). Man hat dann nur noch zu filtriren.

Man kann die Reduction auch durch Wasserstoffsuperoxyd [1]) oder vielleicht auch durch schweflige Säure bewirken.

C. Durch Gasometrie.

1564. Durch Wasserstoffsuperoxyd [2]). In Gegenwart eines Alkalihydrates reduciren sich Ferricyanid und Wasserstoffsuperoxyd gegenseitig:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,KOH + H_2O_2 = K_8Fe_2Cy_{12} + 2\,H_2O + O_2.$$

Diese Bestimmung lässt sich mit den bereits früher bei ähnlichen Bestimmungen angegebenen Apparaten (Calcimeter, Nitrometer etc., siehe § 402) ausführen.

Bestimmung der Cyanate.

1565. Die Löslichkeit der meisten Cyanate und ihre Unbeständigkeit in Lösung machen die Bestimmung derselben schwierig; ferner haben diese Verbindungen bis heute keine grosse Bedeutung für die Industrie erlangt, so dass man sich mit der Lösung des Problems ihrer Bestimmung noch nicht viel befasst hat.

Man findet in der Praxis Cyanate nur in den Alkalicyaniden, welche heute im Grossen zur Extraction des Goldes angewendet werden, und nur ihre Analyse verdient ein eigentliches Interesse. Ausser den Cyanaten findet man in diesen Cyaniden noch als Verunreinigungen in Wasser unlösliche Substanzen und ferner Alkali-Chloride, -Hydrate, -Sulfide, -Sulfate und -Carbonate.

A. Durch Wägung.

1565a. Durch Verbrennung. Der einzige, unseres Wissens bisher vorgeschlagene, gewichtsanalytische Weg ist die Anwendung der Methode der organischen Elementar-Analyse: Der Kohlenstoff wird auf trocknem Wege in Kohlendioxyd verwandelt und dieses wird direct gewogen (vergl. Bestimmung des Kohlenstoffs).

Nicht alle zur Oxydation der organischen Körper anwendbaren Mittel lassen sich zur Analyse der Alkalicyanate benutzen. Die neutralen oder basischen Oxydationsmittel, z. B. Kupferoxyd, ebenso wie der gasförmige Sauerstoff, können keine Anwendung finden, da das Alkalimetall mehr oder weniger vollständig den Kohlenstoff in Form von Kohlendioxyd zurückhält. Man wird also Bleichromat oder Kupferoxyd mit Kaliumdichromat anwenden und diese mit dem Cyanat innig mischen müssen; ferner muss in den vorderen Theil der Röhre eine Schicht von granulirtem Kupferoxyd und eine Kupferdrahtnetz-Rolle gelegt werden, genau

[1]) Kassner: *Arch. der Pharm.* **228** (1890), 182.

[2]) Lunge: *B.* **19** (1886), 868; Quincke: *Z. anal. Ch.* **31** (1892), 3.

wie für die Analyse organischer, Stickstoff und Alkalimetall enthaltender Verbindungen.

Wir verweisen für die Einzelheiten auf Werke, welche die organische Elementar-Analyse behandeln.

Viel einfacher könnte man auf die Cyanate — wie wir glauben — das Verbrennungsverfahren mittels Chromsäure und Schwefelsäure anwenden (vergl. die Bestimmung des Kohlenstoffs), oder endlich sie mit verdünnter Schwefelsäure behandeln und die dabei entstandene Kohlensäure bestimmen, nöthigenfalls nachdem die Gase über glühendes Kupferoxyd geleitet sind, um die Spur mitgerissener Cyansäure zu zerstören.

Bemerkung. Eine Bestimmung der Cyanate liesse sich auch ausführen, indem man ihren Stickstoff in eine Ammonium-Verbindung überführt, entweder durch Wasser oder durch eine Säure, nöthigenfalls im zugeschmolzenen erhitzten Glasrohr, und das gebildete Ammoniak bestimmt (vergl. §§ 396ff.)[1]).

Man würde die Cyanate wahrscheinlich auch bestimmen können, wenn man sie mit überschüssiger Calcium- oder Baryum-Chlorid-Lösung erhitzte und die Menge gefällten Carbonates bestimmte (vergl. § 1550a, Nr. 4 u. 5):

$$K(CN)O + 2\,H_2O + CaCl_2 = CaCO_3 + KCl + NH_4Cl.$$

Vielleicht wäre es auch noch möglich, die Bestimmung der Cyanate dadurch auszuführen, dass man ihre genau neutrale Lösung (von eventuellem Carbonat-Gehalt durch Zugabe von Calciumnitrat befreit) mit Silbernitrat versetzt, den Niederschlag sammelt, ihn durch verdünnte Salzsäure in Silberchlorid überführt und letzteres wägt. Bei diesem Verfahren wäre auch die Modification denkbar, eine bestimmte überschüssig bemessene Menge Silbernitrat anzuwenden und den Ueberschuss zu bestimmen, wobei man vortheilhaft titrimetrisch verfahren würde.

B. Durch Titrimetrie.

1565b. I. **Durch Alkalimetrie**[2]). Ein Cyanat neutralisirt gewissermaassen eine Säure, wie aus nachstehender Formel erhellt:

$$K(CN)O + 2\,HCl + H_2O = KCl + (NH_4)Cl + CO_2.$$

Ein Atom eines einwerthigen Metalls im Cyanat entspricht zwei Molekülen einer einbasischen Säure.

Die nämliche Reaction findet zwischen Silbercyanat und Salpetersäure statt:

$$Ag(CN)O + 2\,HNO_3 + H_2O = AgNO_3 + (NH_4)NO_3 + CO_2.$$

---

[1]) Vergl. weiter unten § 1565c die titrimetrische Anwendung dieses Verfahrens von O. Herting: *Z. angew. Ch.* **1901**, 585.

[2]) F. Wöhler: *Gilbert's Ann.* [3] **13** (1823), 157; J. W. Mellor: *Z. angew. Ch.* **1901**, 275 u. *Z. anal. Ch.* **40** (1901), 17. Dieses von Mellor auf das Silbercyanat angewandte Verfahren dürfte in Abwesenheit von Cyanid verallgemeinert werden können.

Zur Anwendung dieser Reactionen behandelt man das Cyanat, welches vollständig frei von alkalischen Beimengungen, namentlich Carbonaten, sein muss, mit einem gemessenen Volumen titrirter Säure im Ueberschuss, erhitzt auf dem Wasserbad während einer Stunde[1]) und bestimmt hierauf den Säure-Ueberschuss, und zwar am besten mit Ammoniak, da die Lösung Ammonium-Salze enthält.

1565c. II. **Durch Ueberführung in Ammoniak**[2]). Die in wenig Wasser gelöste Substanz wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt. Nach Abdampfung zur Trockne auf dem Wasserbade nimmt man mit Wasser auf und bestimmt das gebildete Ammoniak, am besten durch Destillation (vergl. § 397).

Herting[3]) fängt das Ammoniak in $^1/_5$ normaler Schwefelsäure auf und bestimmt den Säure-Ueberschuss mit Ammoniak gleicher Concentration unter Anwendung von Fluorescein als Indicator, ohne einen Grund für die Verwendung des letzteren anzuführen.

Bei Anwesenheit von Cyanid steht zu befürchten, besonders wenn Schwefelsäure verwendet wird, dass das Cyanid ebenfalls Ammoniak bildet (siehe § 1548, Nr. 4).

C. Durch Gasometrie.

1565d. Durch Verbrennung. Man hat auf die Cyanate das elementar-analytische Stickstoff-Bestimmungs-Verfahren für organische Körper angewandt, welches darin besteht, die Substanz in einem Rohr mit einem Oxydationsmittel zu erhitzen, um den Kohlenstoff in Kohlendioxyd überzuführen und den Stickstoff als solchen in Freiheit zu setzen. Das Gemisch passirt eine Alkalilauge, von welcher das erstere Gas absorbirt wird, während der unabsorbirte, restirende Stickstoff gemessen wird. Wir glauben für dieses, in seiner Anwendung complicirte Verfahren keine Einzelheiten angeben zu brauchen und verweisen noch einmal auf die Specialwerke.

Bemerkung. Ausser diesem obigen, wie wir glauben einzigen beschriebenen Verfahren, welches bei Gegenwart von Cyaniden nicht anwendbar ist, könnte man eine Bestimmung ausführen, indem man das unter der Einwirkung einer Säure gebildete Kohlendioxyd wie für eine Carbonat-Analyse misst, oder wohl auch, indem das Cyanat in Ammoniumsalz verwandelt und der aus letzterem mittels Natriumhypobromit frei gemachte Stickstoff gemessen wird (vergl. § 402).

---

[1]) Mellor (l. cit.) erhitzt nur auf 50° und setzt die Dauer des Erhitzens nicht fest; nach Herting (l. cit.) ist diese Temperatur für eine vollständige und etwas schnelle Umsetzung nicht ausreichend.

[2]) O. Herting: l. cit.

[3]) L. cit.

Bestimmung der Sulfocyanide.

A. Durch Wägung.

1566. I. **Durch Silbersalze.** Die mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung wird mit Silber-Nitrat oder -Sulfat behandelt; das gefällte Silbersulfocyanid wird, nach mehrstündiger Ruhe, auf einem Filter gesammelt und nach 2—3stündigem Trocknen[1]) bei 115° (aber nicht höher) gewogen.

1567. II. **Durch Oxydation.** Alle gewöhnlich angewandten Oxydationsmittel, sowohl auf trockenem wie auf nassem Wege (siehe §§ 1597 ff.), führen den Schwefel des Sulfocyanides in Schwefelsäure bez. in Sulfat über. Das einfachste Mittel besteht darin, das Product mit Salpetersäure in einem Kolben zu erhitzen; die Reaction tritt lebhaft und schnell ein. Welches Mittel man aber auch zur Oxydation anwenden mag, immer wird die entstandene Schwefelsäure schliesslich durch Baryumchlorid bestimmt.

Ob hier Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniak eine vollständige Oxydation bewirkt, ist unseres Wissens nicht versucht worden.

1568. III. **Durch Verbrennung.** Man kann den Kohlenstoff und den Stickstoff nach einem Verfahren der Elementaranalyse für schwefelhaltige organische Verbindungen, namentlich durch Verbrennen mit rothglühendem Bleichromat, bestimmen[2]). Vermuthlich ist auch das Chromsäure-Verfahren anwendbar (vergl. § 1556).

B. Durch Titrimetrie.

1569. I. **Durch Silbernitrat.** Das Verfahren ist die Umkehrung des bei der Bestimmung des Silbers durch Sulfocyanid beschriebenen Verfahrens (§ 1016).

Die mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure schwach angesäuerte Lösung wird durch Zusatz von Eisen-Alaun gefärbt; dann lässt man die titrirte Silberlösung zufliessen, bis die letzte Spur der rothen Färbung verschwunden ist. Es wäre wohl besser, die Rücktitrirung durch Kalium- bez. Ammonium-Sulfocyanid anzuwenden.

1570. II. **Durch Kaliumpermanganat**[3]). Das Sulfocyanid wird in Gegenwart von Schwefelsäure durch Kaliumpermanganat oxydirt; man lässt dieses bis zur dauernden Rothfärbung zufliessen. Das Permanganat wird mit einer titrirten Lösung von Ammoniumsulfocyanid eingestellt (§ 1016).

1571. III. **Durch Cuprisulfat und Permanganat**[4]). Man fällt

---

[1]) R. G. Van Name: *Z. anorg. Ch.* **26** (1901), 235.

[2]) Siehe z. B. R. Fresenius: *Anleitg. z. quantit. chem. Analyse*, 6. Aufl., II (1887), S. 73 ff.

[3]) Erlenmeyer schlug vor, die Permanganatlösungen mit Bleisulfocyanid einzustellen: *Z. Ch.* **2** (1859), 202. Vergleiche ferner: Volhard: *Ann.* **190** (1877), 1; Jumeau: *J. de pharm. et de chim.* **27** (1855), 193; *Bull. Soc. ch.* [3] **9** (1893), 346.

[4]) E. Fleischer: *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 525.

mit Cuprisulfat und schwefliger Säure, sammelt das Cuprosulfocyanid, zersetzt es durch Kalilauge und bestimmt das ausgeschiedene Cuprooxyd durch ein Ferrisalz und Permanganat (§ 922). Vielleicht besser, jedenfalls aber einfacher ist es, das Cuprosulfocyanid zu wägen (siehe § 901, Bd. II, S. 20).

C. Durch Colorimetrie.

1572. Durch Ferrisalze[1]. Man kann die Sulfocyanide schwerlich durch Ferrisalze genau bestimmen, aus denselben Gründen, aus welchen man umgekehrt das Eisen durch Sulfocyanide nicht leicht genau bestimmen kann (siehe § 590). Jedenfalls wird man einen merklichen Ueberschuss von Eisensalz vermeiden müssen.

Scheidungsverfahren.

Cyanid und Chlorid, Bromid, Jodid.

1573. Die wichtigsten Verfahren, welche zur Bestimmung dieser verschiedenen Arten von Salzen in einem Gemische anwendbar sind, bestehen in einer gleichzeitigen Fällung durch Silbernitrat, in einer Wägung des bei 100° auf einem tarirten Filter getrockneten Niederschlagsgemisches und in einer directen Bestimmung entweder des Cyans oder der Halogene.

Das Cyan kann in der durch ein Alkalihydrat alkalisch gemachten Lösung direct durch Silbernitrat titrirt werden (siehe § 1553); erst wenn alles Cyan in Kalium-Silbercyanid übergeführt ist, beginnt, auch in Gegenwart von Halogeniden, die Bildung eines Niederschlages.

Um die Halogene zu bestimmen, bringt man den Silberniederschlag mit Salpetersäure (1,2 sp. G.) und etwas Silbernitrat in ein Einschlussrohr, schmilzt das Rohr zu und erhitzt bis zur Zersetzung des Cyanides; den Rückstand, welcher aus den Silber-Halogeniden besteht, sammelt und wägt man; das Gewicht des Silbercyanides erhält man aus der Differenz.

Man kann für Cyanid und Chlorid auch die indirecte Methode anwenden. Nachdem das Niederschlagsgemisch gewogen ist, wird es mit Salzsäure digerirt, welche das Silbercyanid in Silberchlorid überführt. Die so erhaltene Gesammt-Chloridmenge wird gewogen. Aus der Differenz dieser beiden Wägungen wird die vorhanden gewesene Menge Cyan berechnet. Die Kleinheit der Differenz zwischen den Molekülgewichten des Cyans und des Chlors beeinträchtigt jedoch die Genauigkeit der Resultate.

Will man das Wägen des Niederschlagsgemisches auf einem tarirten Filter vermeiden, so bestimmt man einerseits direct das Cyan und andererseits die Halogene nach Erhitzen der Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit Silbernitrat und Salpetersäure.

---

[1]) Das Verfahren stammt von T. Herapath: *J. ch. Soc.* **5** (1852), 27.

Bemerkung. Das Chlor und das Brom werden sich auch jodometrisch bestimmen lassen (siehe §§ 1450 u. 1467), trotz der Gegenwart des Cyanides, da dieses unter den Versuchsbedingungen oxydirt wird.

Cyan der normalen Cyanide und Metalle.

1574. Wenn man das Metall in Gegenwart von Cyan direct fällen kann, sei es durch Schwefelwasserstoff (z. B. Cadmium, Quecksilber), sei es durch ein anderes Reagens oder durch Elektrolyse (z. B. Silber, Kupfer), so bietet die Scheidung keine Schwierigkeiten; anderen Falles aber muss man zur Bestimmung der Metalle erst die Cyanide durch Glühen, oder Schmelzen mit Soda und Salpeter, oder besser durch Behandeln mit Schwefelsäure zersetzen.

Das Cyan wird nach einem der im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren (§§ 1552 ff.) bestimmt.

Ferrocyanid und Ferricyanid[1]).

1575. Sind die zu analysirenden Salze löslich, so bestimmt man in einer Probe das Ferrocyanid durch Kaliumpermanganat (§ 1560) und in einer anderen Probe das Ferricyanid jodometrisch (§ 1563) oder gasometrisch (§ 1564).

Man kann auch, um die Anwendung zweier verschiedener titrirter Lösungen zu vermeiden, das Ferrocyanid wie angegeben bestimmen und dann in einer zweiten Probe das Volumen reducirter Permanganatlösung ermitteln, nachdem das Ferricyanid in Ferrocyanid übergeführt ist (§ 1563a).

Um unlösliche Ferrocyanide und Ferricyanide zu scheiden, muss man sie vorher in Alkaliverbindungen überführen, z. B. durch Kaliumhydrat. Bei Turnbull's Blau ist das wegen der reducirenden Wirkung des Ferro-Radicals nicht möglich (siehe § 1550, Nr. 7).

Ferrocyanid oder Ferricyanid und Chlorid, Bromid oder Jodid.

1576. Das Ferrocyanid oder Ferricyanid wird titrimetrisch bestimmt (§§ 1560 ff.). Um das Chlor zu bestimmen, behandelt man die Lösung des Gemisches mit Silbernitrat, sammelt den Niederschlag, schmilzt ihn mit Alkalicarbonat und etwas Alkalinitrat (zur Zerstörung der Cyanidverbindung) und bestimmt in der geschmolzenen Masse das Chlor nach einem beliebigen Verfahren.

---

[1]) Auf dem unterschiedlichen Verhalten des Silber-Ferrocyanides und des Silber-Ferricyanides gegen Ammoniak beruht ein sicherer Nachweis von Alkali-Ferricyanid neben Alkali-Ferrocyanid: Die schwach salpetersaure Lösung der Alkalisalze wird mit Silbernitrat im Ueberschuss versetzt, der Niederschlag ausgewaschen und sodann mit kaltem Ammoniak durchgeschüttelt. Entsteht in der filtrirten oder durch Absitzen des Silber-Ferrocyanides klar gewordenen ammoniakalischen Flüssigkeit beim Uebersättigen mit verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure ein röthlicher Niederschlag oder auch nur eine röthliche Trübung, so ist Alkali-Ferricyanid vorhanden.

Dieses Verfahren eignet sich auch zur Scheidung eines Ferrocyanides oder Ferricyanides von einem Bromide oder einem Jodide.

Für diese Trennungen, wenigstens für die Bestimmung von Chlor und Brom, könnte vielleicht die Schmelzung mit Kaliumdichromat Anwendung finden (siehe § 1435, Nr. 14).

Ferrocyan oder Ferricyan und Metalle.

1577. Um die Metalle zu bestimmen, zerstört man die Cyanidverbindungen, indem man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, oder, wenn man ein Alkalimetall nicht zu bestimmen hat, durch Schmelzen mit einem Gemenge von Alkali-Carbonat und -Nitrat oder -Chlorat, welchem man, um die heftige Reaction zu mässigen, Natriumchlorid zugesetzt hat.

Man muss bei dieser Scheidung auf das Eisen, welches dem Ferro- bez. Ferricyanid-Radicale entstammt, Rücksicht nehmen. Die Bestimmung des Ferrocyans oder des Ferricyans führt man titrimetrisch aus, wenn das Product dafür geeignet ist, oder indem man die Substanz mit Mercurioxyd behandelt und das entstandene Mercuricyanid bestimmt (siehe § 1559).

Cyanat und Cyanid.

1578. I. **Durch Titrimetrie**[1]). In einer durch Ammoniak alkalisch gemachten Substanz-Probe bestimmt man das Cyanid durch eine titrirte Silbernitrat-Lösung, nachdem man einige Tropfen Kaliumjodid-Lösung als Indicator hinzugesetzt hat (vgl. § 1553). Man wird diese Form des Verfahrens derjenigen, welche in der Titration ohne Zugabe von Ammoniak und Kaliumjodid besteht, vorziehen (§ 1553), und zwar wegen der möglichen Bildung von Ammonium-Salz in Folge der Zersetzung des Cyanates.

Die Anwesenheit von Cyanat ist ohne Einfluss auf das Resultat.

Eine zweite Substanz-Probe wird, wenn nöthig (was gewöhnlich der Fall ist), durch Zusatz von Calciumnitrat genau neutralisirt[2]). Hierauf wird der entstandene Carbonat-Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat bis zum Aufhören der Fällung versetzt.

Alles dies geschieht in der Kälte. Das Niederschlags-Gemisch von Silber-Cyanid und -Cyanat wird schnell mit Eiswasser ausgewaschen und darauf mit titrirter Salpetersäure in mässigem Ueberschuss bei etwa 50° behandelt (s. § 1565b). Nach Verdünnung, Abkühlung und Filtration bestimmt man im Filtrat den Säure-Ueberschuss durch eine alkalische Flüssigkeit, am besten Ammoniak[3]).

[1]) Siehe J. W. Mellor: l. cit.; nach O. Herting (l. cit.) ist dieses Verfahren der Cyanid-Bestimmung das sicherste und beste für die Untersuchung der Cyanide des Handels.

[2]) Man hat zu diesem Zweck auch Baryumacetat vorgeschlagen (Woy: *Ch. Centrbl.* [5] **5** (1901), II, 710).

[3]) J. W. Mellor (l. cit.) verwendet Natriumhydrat. Da die Lösung ein Ammonium-Salz enthält, bieten die fixen Alkalihydrate nicht nur keinen Vortheil, sondern einen Nachtheil (siehe Acidimetrie).

E. Victor[1]) bestimmt Kaliumcyanid und Kaliumcyanat neben einander, indem er einerseits dasjenige Volumen zehntelnormaler Silbernitrat-Lösung bestimmt, welches in neutraler Flüssigkeit zur Fällung des Kaliumcyanids und Kaliumcyanats nöthig ist, und indem er andererseits das in schwach salpetersaurer Flüssigkeit zur Fällung des Kaliumcyanids nothwendige Volumen der Silbernitrat-Lösung ermittelt. Aus der Differenz berechnet er das vorhandene Kaliumcyanat. In beiden Fällen wendet er die Rücktitration mit Kaliumsulfocyanid an.

Es wäre wohl vortheilhaft, das im ersten Falle erhaltene Niederschlags-Gemisch von Silbercyanid und Silbercyanat mit Wasser auszuwaschen, darauf das Silbercyanat in Salpetersäure zu lösen und in dieser Lösung die Silbermenge direct zu bestimmen.

1578a. II. **Durch Wägung**[2]). In einer ersten Substanz-Probe bestimmt man das Cyanid durch Silbernitrat (§ 1552), zu welchem Ende man zuerst das Reagens in geringem Ueberschuss hinzufügt und darauf mit Salpetersäure gerade ansäuert, um das Cyanat zu lösen. Das Silbercyanid wird gesammelt und bestimmt.

Eine zweite Probe wird in der Wärme mit Salpetersäure behandelt, zur Zerstörung des Cyanides und des Cyanates; hierauf wird in der Lösung das Kalium in Form von Kaliumsulfat bestimmt (§ 306). Zieht man von der gefundenen Gesammtmenge Kalium die dem gefundenen Cyan entsprechende Menge ab, so resultirt leicht die Cyanat-Menge. Ohne das Verfahren zu compliciren, kann es so nur auf ein Product Anwendung finden, welches frei ist von Natrium (sowie von jedem anderen Metall ausser Kalium) und von jedem anderen Kaliumsalz (Chlorid, Sulfat, Carbonat); es ist demnach kaum anwendbar.

Cyanat und Chlorid.

1578b. In Abwesenheit von Cyanid könnte man Cyanat und Chlorid trennen, indem man einerseits das Chlorid mit Silbernitrat in saurer Lösung gewichtsanalytisch oder auch unter den nämlichen Bedingungen und Rücktitration mittels Sulfocyanid (§ 1016) titrimetrisch bestimmt, und andererseits in einer zweiten Probe das Cyanat alkalimetrisch bestimmt (§ 1565b).

In Gegenwart von Cyanid, welches gewöhnlich vorhanden ist, muss man für die Bestimmung des Chlors von vorn herein das Cyanid durch Schmelzen mit Natriumcarbonat oder Natrium-Kalium-Carbonat und -Nitrat zerstören (siehe § 1576), wobei die nöthige Vorsicht zur Vermeidung von plötzlicher Verbrennung zu beobachten ist; für die Cyanat-Bestimmung muss man die intermediäre Fällung als Silbercyanat vornehmen (§ 1565b).

[1]) *Z. anal. Ch.* **40** (1901), 462. Siehe auch das ältere, von Victor citirte, analoge Verfahren von Feldtmann und Bethel: *Proc. of the chem. and metallurg. Soc. of South Africa* **1**, 174.

[2]) Nach v. Miller und Kiliani: *Kurz. Lehrb. d. anal. Ch.*, 4. Aufl. (1900), S. 518.

Cyansäure und Metalle.

1578c. Da die Cyanate die gewöhnlichen Reactionen der Metallsalze nicht beeinflussen, wie es die Cyanide thun, so bietet die Metall-Bestimmung keine besondere Schwierigkeit. Ausserdem genügt es, zur Zerstörung der Cyanate die angesäuerte Lösung zu kochen, wobei man nur die Bildung von Ammoniumsalz nicht übersehen darf.

Die Cyansäure wird in einer besonderen Probe bestimmt.

Sulfocyanid und Cyanid[1]).

1579. Um diese Salzarten in einem Gemische von Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden zu bestimmen, fällt man beide mit Silbernitrat (§§ 1552 u. 1566) und wägt das Niederschlagsgemisch, welches man erhalten hat, auf einem tarirten Filter. Das Wägen auf tarirtem Filter lässt sich durch eine titrimetrische Bestimmung der Silbermenge, welche zur Bildung bez. Fällung sowohl des Cyanides als des Sulfocyanides erforderlich ist, ersetzen. Das kann durch Resttitration geschehen.

Andererseits bestimmt man das Sulfocyanid am einfachsten, indem man es oxydirt und die entstandene Schwefelsäure bestimmt (§ 1567)[2]). Das Cyan erhält man durch Rechnung.

Sulfocyanid und Chlorid, Bromid oder Jodid.

1579a. Man fällt das Sulfocyanid und das Chlorid durch Silbernitrat und wägt den Niederschlag auf einem tarirten Filter. In einer zweiten Probe bestimmt man das Sulfocyanid durch Oxydation (§ 1567) und erhält das Chlor durch Differenz[3]).

Hier würde vielleicht auch das Schmelzen mit Kaliumdichromat gute Dienste leisten können.

Auch hier kann man das zur Fällung beider Salze erforderliche Silber titrimetrisch bestimmen (siehe § 1579).

Will man das Chlor direct bestimmen[4]), so setzt man zu der Lösung Silbersalz im Ueberschuss, bringt den nicht ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure, welche mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt ist, in einen Kolben und erhitzt zur Zerstörung des Silber-Sulfocyanides. Schwärzt sich die Masse (von ausgeschiedenem Kohlenstoff), so setzt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu. Schliesslich behandelt man mit Wasser und sammelt das unangegriffen (?) zurückgebliebene Silberchlorid.

Ebenso verfährt man, wenn es sich um Bromid oder Jodid handelt,

---

[1]) Ueber die Analyse eines Gemisches von Chlorid, Cyanid, Ferrocyanid, Ferricyanid und Sulfocyanid siehe Teissier: *Bull. Soc. ch.* [2] **50** (1888), 104.

[2]) Borchers: *Rep. anal. Ch.* **1** (1881), 130.

[3]) Jumeau: *Bull. Soc. ch.* [3] **9** (1893), 346.

[4]) Volhard: *Ann.* **190** (1877), 45; Borchers: l. cit.

Sulfocyanwasserstoff und Metalle.

1580. Man bestimmt das Sulfocyanid durch Oxydation (§ 1567) oder in anderer Weise, wenn die vorhandenen Metalle es erfordern. Die Metalle bestimmt man entweder direct, wenn die Anwesenheit von Sulfocyaniden es erlaubt, oder nachdem der Sulfocyanwasserstoff durch Salpetersäure oder durch concentrirte Schwefelsäure oder durch oxydirende Schmelzung zerstört worden ist.

Diese Bestimmungen lassen sich mit derselben Probe ausführen, wenn man zur Bestimmung des Sulfocyanides die Oxydation durch Salpetersäure vornimmt.

Fluor.

Eigenschaften der Fluoride [1]).

1581. 1. Die Fluoride, die Salze der Fluorwasserstoffsäure, HFl, sind farblos, wenn sie kein färbendes Metall enthalten [2]).

2. Das Silberfluorid ist in Wasser löslich; Silbernitrat bewirkt daher in den Lösungen der Fluoride keine Fällung.

3. Lösliche Calciumsalze, namentlich das Chlorid, rufen in neutralen Lösungen der Fluoride einen weissen, sehr gelatinösen Niederschlag von Calciumfluorid hervor:

$$2\,NH_4Fl + CaCl_2 = 2\,NH_4Cl + CaFl_2.$$

Zusatz von Ammoniak und mässige Wärme begünstigen das Absitzen des Niederschlages.

Calciumfluorid ist in Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in Essigsäure, leichter löslich in Mineralsäuren und in Ammoniumsalzen.

4. Baryumchlorid verhält sich wie die Calciumsalze; es bildet einen weissen Niederschlag von Baryumfluorid, welches in genügend concentrirten Mineralsäuren löslich ist.

5*. Die Fluoride werden von concentrirter Schwefelsäure unter Entwickelung von Fluorwasserstoff zerlegt:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HFl.$$

Fluorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig (richtiger: dampfförmig, denn durch blosse Temperaturerniedrigung (Kältemischung) erfolgt Verflüssigung) und farblos; er hat einen stechenden

---

[1]) Die Silicofluoride werden später behandelt.

[2]) Das Calciumfluorid ist an sich farblos. Als Mineral (Flussspat) jedoch ist es gewöhnlich violett, grünviolett (Dichroismus), blau oder gelb gefärbt. Der Ursprung dieser Färbungen, welche beim Erhitzen fast augenblicklich verschwinden, ist mit Sicherheit nicht bekannt; vielleicht rühren sie von organischen Substanzen her.

Geruch[1]), ähnlich dem der Salzsäure, aber doch deutlich von diesem zu unterscheiden. Er wird von Wasser — mit dem er sich in allen Verhältnissen mischt — unter bedeutender Wärmeentwickelung absorbirt. Wie die Salzsäure oder andere flüchtige Säuren, bildet er bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes weisse Nebel. Er ist eine ziemlich starke Säure und röthet blauen Lakmus.

Von anderen Säuren unterscheidet er sich durch folgende Eigenschaften:

1. er färbt Fernambuk-Papier — namentlich feuchtes — strohgelb;
2. er greift Silicate, namentlich Glas, sehr leicht an[2]).

Um letztere Eigenschaft zur Auffindung des Fluors zu verwenden, bringt man die zu untersuchende Substanz mit concentrirter Schwefelsäure in einen Platintiegel und bedeckt denselben mit einer Glasplatte oder mit einem Uhrglase, welches mit einer dünnen Schicht von Wachs oder Paraffin überzogen ist und in diesem Ueberzug einige mit einer nicht zu harten Spitze eingravirte Striche enthält. Nun erwärmt man den Tiegel ganz gelinde während einer viertel oder halben Stunde und reinigt darauf das Glas vollständig, indem man den grössten Theil des Wachses durch Schmelzen und den Rest durch Petroläther, Aether oder Terpentinöl entfernt. Das Glas ist nun an den durch die Gravirung freigelegten Stellen rauh oder auch mehr oder weniger tief angefressen, wenn in der untersuchten Substanz Fluor enthalten war.

6*. Wenn das Fluorid mit Kieselsäureanhydrid (Quarz, Sand) oder einem Silicate gemischt war, entweicht bei Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure kein Fluorwasserstoff; zwar entsteht dieser zunächst, er bemächtigt sich aber sofort des Siliciums und es entweicht nun farbloses, rauchendes Siliciumfluorid, $SiFl_4$:

$$SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O.$$

Um das Siliciumfluorid zu erkennen, bewirkt man die Reaction in einem kleinen Destillirapparate und fängt die gasförmigen Producte in verdünntem Ammoniak auf[3]). Sobald Siliciumfluorid und Ammoniak zusammentreffen, zersetzt sich jenes und scheidet einen weissen Niederschlag von Kieselsäure ab:

$$SiFl_4 + 4\,NH_3 + 3\,H_2O = H_2SiO_3 + 4\,NH_4Fl.$$

---

[1]) Die Dämpfe des Fluorwasserstoffes wirken sehr schädlich auf die Athmungsorgane, rufen auch auf der Haut schmerzhafte Empfindungen und nach Zerstörung der Haut leicht Geschwüre hervor, namentlich aber sollen sie die Hornhaut des Auges anätzen.

[2]) Diese Zerstörung (Auflösung) des Glases beruht auf der Bildung von gasförmigem Siliciumfluorid, $SiFl_4$ (vergl. Nr. 6):

$$SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O.$$

[3]) Statt einen Destillirapparat und Ammoniak zu verwenden, kann man auch, wenn die Menge Fluorid nicht zu gering ist, folgendermaassen verfahren: Nachdem das Gemisch bis zur Entwickelung der Siliciumfluorid-Dämpfe entweder in einem Platintiegel oder in einem trocknen Reagirrohr erwärmt worden ist, legt man auf

Man kann dann filtriren, das Filtrat durch Abdampfen in einer Platinschale concentriren und die Anwesenheit von entstandenem Ammoniumfluorid durch Calciumchlorid feststellen (siehe Nr. 3).

Natürliche, von Kieselsäure freie Mineralien prüft man in dieser Weise auf Fluor, nachdem man sie mit sehr fein gepulvertem Quarzsand, oder besser mit fein gepulvertem Glase, gemischt hat.

Um sehr geringe Mengen von Fluor nachzuweisen, bedient man sich des nebenstehend abgebildeten, leicht verständlichen Apparates (Fig. 207). Der grössere Reagircliynder enthält die zu prüfende Substanz bez. das Gemisch derselben mit dem Silicate, der kleinere das verdünnte Ammoniak; das Verbindungsrohr darf nicht zu eng sein. Ist Fluor vorhanden, so bildet sich am Ende und im Innern des Zuleitungsrohres ein Ring von Kieselsäure, welcher namentlich nach dem Trocknen sichtbar wird[1]).

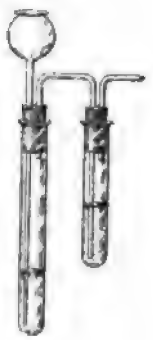


Fig. 207.

7. Die Borsäure und Borate wirken auf Fluorwasserstoff bez. Fluoride in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ähnlich wie die Silicate; in ihrer Gegenwart entsteht ebenfalls Fluorwasserstoff, welcher aber sofort mit dem Bor reagirt und Borfluorid, BFl_3, ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft rauchendes, Glas nicht angreifendes Gas liefert. Das Borfluorid ist in Wasser sehr leicht löslich (700 bis 800 Vol.), ohne sogleich eine Zersetzung zu erfahren, wie sie das Siliciumfluorid bei Berührung mit Wasser erleidet. Mit der Zeit kann eine Zersetzung eintreten, indem sich Metaborfluorid, $HBFl_4$, bildet.

In Gegenwart von Bor stösst die Aufsuchung des Fluors auf grosse Schwierigkeiten.

8*. Die Fluoride werden durch Schmelzen mit Alkali-Bisulfaten zersetzt; in Abwesenheit von Kieselsäure entsteht Fluorwasserstoff:

$$CaFl_2 + 2\,KHSO_4 = CaSO_4 + K_2SO_4 + 2\,HFl.$$

Benutzt man zur Reaction eine Glasröhre, so wird diese vom Fluorwasserstoff matt; ausserdem kann man das austretende Gas mit Fernambuk-Papier prüfen.

---

ersteren den an seiner Unterseite mit einem Wassertropfen benetzten Tiegeldeckel bez. hält in letzteres — ohne die Wände zu berühren — einen Glasstab mit daran hängendem Wassertropfen. Alsbald trüben die Dämpfe den Wassertropfen (Abscheidung von Kieselsäure) und verleihen ihm saure Reaction (Bildung von Wasserstoffsilicofluorid):

$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2SiFl_6.$$

Der Reaction zwischen Siliciumchlorid und Wasser entsprechend, müsste die Reaction in folgender Weise verlaufen:

$$SiFl_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 4\,HFl.$$

[1]) Nach Hoppe-Seyler (*Z. anal. Ch.* **24** (1885), 331) kann man in dieser Weise noch 0,2 mgr Fluor entdecken. Siehe auch G. Tamman: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 328.

9. In der Löthrohrflamme mit vorher geschmolzenem Phosphorsalz erhitzt, geben die Fluoride ebenfalls Fluorwasserstoff:

$$CaFl_2 + NaPO_3 + H_2O = NaCaPO_4 + 2\,HFl.$$

Das für die Reaction erforderliche Wasser liefert die Flamme.

Erhitzt man das Gemisch in einer Rinne, welche man aus dünnem Platinblech gebogen und in ein Glasrohr eingeschoben hat, und richtet man die Stichflamme des Löthrohres so, dass sie die gasförmigen Producte in die Glasröhre treibt, so lässt sich die Gegenwart von Fluor wie vorher (Nr. 8) an dem Mattwerden des Glases und durch Fernambuk-Papier erkennen.

10. Die unlöslichen Fluoride zerlegt man durch Schmelzen mit einem Gemische von Kieselsäure und Alkalicarbonat. In Wasser aufgenommen, giebt die geschmolzene Masse eine Lösung, welche das Fluor als Alkalifluorid enthält.

Fehlt Kieselsäure, deren Wirkung noch nicht aufgeklärt ist, so werden manche Fluoride, namentlich das Calciumfluorid, nicht vollständig zersetzt.

Bestimmung der Fluoride [1]).

A. Durch Wägung.

1582. I. **Durch Calciumsalze.** Liegt ein Alkalifluorid vor, so macht man die Lösung durch Natriumcarbonat zunächst schwach alkalisch; in Gegenwart von Ammoniumsalzen ist darauf zu achten, dass die Lösung gekocht werden muss, bis nach vollständigem Aufhören der Entwickelung von Ammoniakdämpfen die Alkalität eine dauernde ist.

Dann setzt man Calcium-Chlorid oder -Nitrat in geringem Ueberschusse hinzu und erhält einige Minuten im Kochen. Der entstandene Niederschlag von Calciumfluorid und Calciumcarbonat wird gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht. Das Product behandelt man dann mit Essigsäure, deren Ueberschuss man durch Abdampfen entfernt. Den Rückstand nimmt man mit heissem Wasser auf, welches das Calciumacetat auflöst und das Calciumfluorid zurücklässt. Dieses sammelt man auf einem neuen Filter, wäscht es aus, glüht und wägt es. Alle diese Operationen nimmt man in Platingefässen vor.

Wenn man das Fluorid durch ein Calciumsalz in neutraler Lösung, d. h. ohne Ueberschuss von Natriumcarbonat, fällt, so ist der Niederschlag schwer auszuwaschen und geht durch das Filter.

Das Resultat der Bestimmung kann man vortheilhaft controlliren, indem man das Calciumfluorid in Calciumsulfat überführt und dieses wägt. Man hat zu dem Zwecke nur das Fluorid mit concentrirter Schwefelsäure in demselben Tiegel, in welchem es gewogen ist, zu behandeln, den

[1]) Siehe §§ 1588 ff., welche sich auf den besonderen Fall des Fluorwasserstoffes beziehen.

Säureüberschuss abzurauchen und das Product auf Rothgluth zu erhitzen (siehe § 460).

Liegen andere als Alkali-Fluoride vor, so müssen erstere in letztere übergeführt werden, was auf verschiedene Weise bewirkt werden kann.

Ist das fragliche Metall-Fluorid wasserlöslich — ein Fall, der nur selten eintritt —, so genügt es zur Umwandlung, das Metall durch Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss zu fällen.

Ein anderes Verfahren besteht darin, die Substanz in einem kleinen Platinkolben mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln und die Fluorwasserstoffsäure in einer Lösung von Alkalihydrat aufzufangen[1]).

Endlich kann man auch — wie schon Berzelius vorgeschlagen hat — die Aufschliessung mit Natriumcarbonat und Kieselsäure vornehmen (vergl. § 1581, Nr. 10). Die Schmelze wird mit kochendem Wasser ausgezogen, der Auszug filtrirt und das Filtrat längere Zeit gekocht unter wiederholter Zugabe von Ammonium-Carbonat. Nachdem der entstandene Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde filtrirt ist, bestimmt man das Fluor im Filtrate.

1583. II. **Durch directe Wägung als Siliciumfluorid**[2]). Dieses Verfahren, welches eine sehr sorgsame Ausführung verlangt, beruht auf der Zersetzung der Fluoride durch Schwefelsäure in Gegenwart von Kieselsäureanhydrid oder eines Silicates und Auffangen des gebildeten Siliciumfluorides in einem gewogenen Apparate (§ 1581, Nr. 6).

Wir geben nur eine kurze Beschreibung und verweisen hinsichtlich der genauen Vorschriften, deren Innehaltung für das Gelingen des Versuches durchaus erforderlich ist, auf die Original-Abhandlung.

Die sehr fein gepulverte Fluorverbindung wird mit der 10- bis 15fachen Gewichtsmenge Quarz, welcher ebenfalls sehr fein gepulvert und frisch ausgeglüht sein muss, in einen Kolben gebracht; man übergiesst dann das Gemisch mit Schwefelsäure im Ueberschusse und verschliesst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, welcher zwei Röhren trägt. Durch die eine dieser Röhren, welche in die Säure taucht, steht der Kolben mit einem von Luft erfüllten Gasbehälter (sogen. Gasometer) in Verbindung; aus ihm kann zu jeder Zeit ein Luftstrom entnommen werden, welcher durch Natronkalk und reine Schwefelsäure gereinigt wird. Durch die andere Röhre werden die Gase ab- und in ein System von U-Röhren eingeleitet. Die erste dieser Röhren ist leer und dient zur Condensation von Dämpfen und zum Auffangen von Tropfen der Schwefelsäure, welche mit übergerissen werden können; die zweite enthält im vorderen Schenkel Stücke von geschmolzenem Calciumchlorid und im

[1]) Jannasch und Röttgen: *Z. anorg. Ch.* **9** (1895), 267.

[2]) R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **5** (1866), 190; siehe auch A. Müntz: *Encyclop. ch. de Fremy*, IV.: *Méth. anal. appl. aux subst. agric.*, S. 14; ferner F. Bullnheimer: *Z. angew. Ch.* **1901**, 101.

hinteren Schenkel solche von Bimsstein, welche mit vollkommen entwässertem Cuprisulfat durchsetzt sind[1]): das Calciumchlorid hält die in die zweite Röhre gelangten Schwefelsäuredämpfe, welche aus derselben Chlorwasserstoffdämpfe entwickeln, zurück, und das entwässerte Cuprisulfat absorbirt wiederum die Chorwasserstoffdämpfe. Die nun folgenden drei U-Röhren sind gewogen. Von ihnen enthält die erste in der Biegung Natronkalk, in dem dem Gasstrome zugewandten Schenkel zwischen zwei Wattepfropfen Bimsstein, welcher mit Wasser getränkt ist, und in dem anderen Schenkel, über dem Natronkalk, Calciumchlorid. Das Wasser und der Natronkalk halten das Siliciumfluorid zurück; das Calciumchlorid verhindert, dass Wasser vom Gasstrome fortgerissen wird.

Das zweite gewogene Rohr ist in der vorderen Hälfte mit Natronkalk, in der hinteren mit Calciumchlorid beschickt; es hat den Zweck, jede Spur Säure, welche sich der Absorption im ersten Rohre entzogen haben könnte, zurückzuhalten.

Die letzte gewogene Röhre enthält Glasperlen (oder, mangels dieser, grob gestossenes Glas), welche mit etwas concentrirter Schwefelsäure benetzt sind; hier werden die letzten Spuren Wasser, welche durch den Luftstrom fortgerissen sind, zurückgehalten.

Ist der Apparat vollständig zusammengestellt und hat man sich von seinem dichten Schlusse überzeugt, so erwärmt man den Kolben allmählich auf 150 bis 160° C., während man einen langsamen Luftstrom durchleitet; dieser muss so langsam sein, dass er in einzelnen, deutlich zählbaren Blasen die vorgelegte Schwefelsäure passirt.

Um die Temperatur auf der angegebenen Höhe von 150 bis 160° halten zu können, hat man den Entwickelungskolben auf eine durch eine Gasflamme zu erhitzende Platte und daneben einen ähnlichen, mit Schwefelsäure beschickten Kolben, in welchen ein Thermometer eintaucht, so gestellt, dass beide Kolbeninhalte annähernd gleichmässig erhitzt werden.

Nach 1 bis 3 Stunden, je nach Natur und Menge der Substanz, welche man untersucht, hört man mit dem Erhitzen auf, unterbricht nach dem Erkalten den Luftstrom und wägt die tarirten Röhren.

Während dieser Operation hält man das Ableitungsrohr der zweiten U-Röhre, welche mit dem Kolben in Verbindung bleibt, geschlossen.

Nach geschehener Wägung stellt man den Apparat wieder zusammen und setzt ihn wieder $^1/_2$ bis 1 Stunde in Gang: eine neue Wägung überzeugt von einer vollständigen Zersetzung des Fluorides. Sollte eine Gewichtszunahme stattgefunden haben, so fährt man in gleicher Weise fort, bis zwei auf einander folgende Wägungen übereinstimmen.

1584. III. **Durch Ueberführung in Kaliumsilicofluorid**[2]). Wie

[1]) Die Bimssteinstücke werden in Cuprisulfat-Lösung eingelegt und saugen sich voll. Hierauf werden sie bis zur vollständigen Entwässerung des Cuprisulfates erhitzt.

[2]) A. Carnot: *C. r.* **114** (1892), 750 u. 1003; *Bull. Soc. ch.* [3] **9** (1893), 71. S. auch A. Liversidge: *Ch. N.* **24** (1871), 226.

bei dem vorigen Verfahren wird die Substanz mit Schwefelsäure und Kieselsäure behandelt; das Siliciumfluorid, welches sich bildet, wird in eine Lösung von Kaliumfluorid geleitet, welche in einem Platingefässe oder in einem gefirnissten Glase enthalten ist. Es bildet sich Kaliumsilicofluorid, K_2SiFl_6, welches man auf einem gewogenen Filter sammelt und wägt.

Anstatt das Siliciumfluorid in einer Lösung von Kaliumfluorid aufzufangen, kann man auch einfach Wasser anwenden, mit welchem es folgendermaassen reagirt:

$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiFl_6 + Si(OH)_4.$$

Man hat dann vorgeschlagen, die gefällte Kieselsäure zu wägen und aus ihrem Gewicht nach obiger Gleichung das Fluor zu berechnen[1]). Jedoch lassen die Resultate zu wünschen übrig. Besser ist es daher, nach Filtration der Kieselsäure aus dem Filtrate durch Kaliumchlorid oder Kaliumacetat und Alkohol Kaliumsilicofluorid zu fällen und dieses zu wägen[2]). Trotz aller Vorsicht fallen die Resultate auch hier etwas zu niedrig aus, was scheinbar daher rüht, dass, selbst bei Gegenwart eines grossen Kieselsäure-Ueberschusses, eine kleine Menge Fluor in Form von Fluorwasserstoff entweicht.

1585. IV. **Durch Ueberführung in Sulfat.** Man behandelt das gewogene Fluorid mit Schwefelsäure, verjagt den Ueberschuss der Säure durch Abdampfen und Glühen und wägt das Product. Wie die Formel

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HFl$$

zeigt, werden $2\,Fl = 37{,}80$ durch $SO_4 = 95{,}35$ ersetzt[3]); die Differenz ist 57,55.

Die Gewichtszunahme d, welche die Ueberführung in Sulfat veranlasst hat, lässt das Gewicht x des Fluors, welches in der Probe enthalten war, berechnen:

$$57{,}55 : 37{,}80 = d : x, \text{ oder } x = d\,\frac{37{,}80}{57{,}55}.$$

Enthält das Fluorid Wasser, so verschwindet dieses während der Operation. Man muss es in einer besonderen Probe bestimmen, entweder durch einfaches Glühen (§ 1378) oder, wenn die Substanz durch Erhitzen Fluorwasserstoff entwickelt, durch Glühen in Gegenwart von Bleioxyd (§ 1379).

Das Verfahren durch Ueberführen in Sulfat ist zwar nicht von allgemeiner Anwendbarkeit; es leistet aber gute Dienste bei der technischen Untersuchung von Flussspaten, wenn man die Nebenbestandtheile, welche dieses Mineral oft begleiten, berücksichtigt und wenn äusserste Genauigkeit nicht beansprucht wird. Diese Nebenbestandtheile pflegen zu sein:

---

[1]) S. Bein: *Rep. anal. Ch.* **6** (1886), 169.

[2]) E. Prost und F. Balthasar: *Bull. Assoc. belge des chim.* **13** (1899), 453; *Z. angew. Ch.* **1901**, 292. Siehe auch das analoge Verfahren von A. Liversidge: *Ch. N.* **24** (1871), 226.

[3]) Wir wenden hier die „didaktischen Atomgewichte" aus der unter diesem Titel von der Deutschen Chemischen Gesellschaft publicirten Tabelle an.

Kalkspat ($CaCO_3$), Gips ($CaSO_4 + 2\,H_2O$), Schwerspat ($BaSO_4$) und Thon. Den Kalkspat entfernt man durch Essigsäure, den Gips durch Natriumhyposulfit, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Calciumsulfat ist; den Rest behandelt man mit Schwefelsäure und glüht den Rückstand, so dass etwa vorhandene Sulfate des Eisens und Aluminiums zersetzt werden. Das so erhaltene Glühproduct behandelt man wiederum mit Natriumhyposulfit, welches nur das aus dem Calciumfluorid durch die Schwefelsäure entstandene Calciumsulfat auszieht: die Menge des letzteren und damit die Menge des vorhanden gewesenen Calciumfluorides lässt sich durch eine Wägung des Calciumsulfats ermitteln. Es bleiben nun unzersetzter Schwerspat und basische Sulfate des Eisens und Aluminiums zurück; die für die Analyse erforderlichen Bestimmungen in diesem Rückstande lassen sich ohne sonderliche Schwierigkeiten ausführen.

Es steht im Belieben, dieses Verfahren je nach praktischem Bedürfnisse zu ändern, z. B. in besonderen Proben die Mengen von Carbonat und Sulfat zu bestimmen und in einer besonderen Probe alle Calciumverbindungen in Sulfate überzuführen und diese zu bestimmen: die Menge des an Fluor gebunden gewesenen Calciums erhält man durch Differenz.

B. Durch Titrimetrie.

1586. Durch Siliciumfluorid [1]. Das Fluorid wird in Gegenwart von Kieselsäure mit Schwefelsäure in einem Strome trockener Luft behandelt; das Siliciumfluorid wird in einer mit Alkohol versetzten Lösung von Kaliumchlorid aufgefangen. Es entsteht ein Niederschlag von Kieselsäure und Kaliumsilicofluorid, während eine äquivalente Menge Chlorwasserstoff frei wird, deren Menge man acidimetrisch durch Ammoniak bestimmt:

$$3\,SiFl_4 + 4\,KCl + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 2\,K_2SiFl_6 + 4\,HCl.$$

Wir wollen auf dieses Verfahren nicht näher eingehen, aber doch bemerken, dass man das gewünschte Resultat wohl einfacher erhalten kann, wenn man das Siliciumfluorid in einer bekannten Menge Alkalihydrat oder auch Ammoniak auffängt und den Ueberschuss des Reagens alkalimetrisch bestimmt. Man vergleiche auch die Bestimmung des Wasserstoffsilicofluorids.

C. Durch Gasometrie.

1587. Als Siliciumfluorid [2]. Man behandelt das mit der 20 fachen Menge fein gepulverten Quarzes gemischte Fluorid mit concentrirter Schwefelsäure bei der Temperatur des Siedepunktes dieser Säure.

Der kleine Kolben, in welchem man die Operation ausführt, steht mit einer mit Quecksilber gefüllten Gasburette in Verbindung, an welcher

[1] Penfield: *Am. ch. J.* **1** (1879), 27; Gilbert: *Correspondenzblatt d. Vereins anal. Chemiker* **3** (1880), 114.

[2] W. Hempel: *Gasanal. Meth.*, 2. Aufl. (1890), S. 312; F. Oettel: *Z. anal. Ch.* **25** (1886), 505; W. Hempel und W. Scheffler: *Z. anorg. Ch.* **20** (1899), 1.

man das Volumen des gasförmigen Siliciumfluorides ablesen kann. Man muss auf die Menge des von der Säure gelösten Gases Rücksicht nehmen, am besten, indem man durch Vergleich mit reinem Fluoride arbeitet.

Bestimmung der Flusssäure.

A. Durch Wägung.

1588. I. **Durch Calciumsalze.** Nach Neutralisation der Säure durch ein Alcalicarbonat in geringem Ueberschusse bestimmt man in dem entstandenen Alkalifluoride das Fluor als Calciumfluorid (§ 1582).

1589. II. **Durch Bleioxyd.** Man tarirt eine Schale mit einer geeigneten Menge Bleioxyd, lässt die Flusssäure dazu fliessen und dampft zur Trockne. Die Formel

$$PbO + 2\,HFl = PbFl_2 + H_2O$$

zeigt, dass ein Atom Sauerstoff = 15,88 durch zwei Atome Fluor = 37,80 ersetzt wird, und die Differenz = 21,92 ist der Ausdruck für 2 Moleküle Fluorwasserstoff = 39,80 [1]).

Das Verhältniss

$$21{,}92 : 39{,}80 = d : x,$$

in welchem d die Gewichtszunahme, welche die Schale nebst Inhalt erfahren hat, bezeichnet, giebt das Gewicht des zu bestimmenden Fluorwasserstoffes.

Enthält die Säure nichtflüchtige Stoffe, so sind diese durch einen besonderen Versuch zu bestimmen.

B. Durch Titrimetrie.

1590. Wenn die Säure rein ist, so kann man direct das acidimetrische Verfahren anwenden; anderen Falles kann man auf das Verfahren § 1586 zurückgreifen.

C. Durch Densimetrie [2]).

1591. Das in der Technik übliche Verfahren, den Werth einer käuflichen Säure densimetrisch zu bestimmen, ist für gewöhnlich auf die Flusssäure nicht anwendbar, weil diese besondere, aus Platin construirte Apparate erfordert.

Scheidungsverfahren.

Fluoride und Chloride, Bromide oder Jodide.

1592. Das einfachste Verfahren besteht darin, dass man in einer Probe das Fluor nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren

[1]) Wir wenden auch hier die sogen. „didaktischen Atomgewichte" an.

[2]) Eine Tabelle der specifischen Gewichte der Flusssäure hat J. L. C. Eckelt veröffentlicht (*Z. angew. Ch.* **1898**, 298).

(§§ 1582 u. 1584) und in einer anderen das Chlor, Brom oder Jod durch Silbernitrat, entweder direct, wenn man mit einer löslichen Substanz zu thun hat, oder, wenn das nicht der Fall ist, nach einer Aufschliessung bestimmt.

Fluor und die Metalle.

1593. Man operirt wieder mit getrennten Proben. Um die Metalle zu bestimmen, zersetzt man vorher die Fluoride entweder durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure (vergl. § 1582, S. 387, das Verfahren von Jannasch und Röttgen) oder, wenn man damit nicht zum Ziele kommt, durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder durch Aufschliessen mit einem basischen Flussmittel.

Capitel XIV.

Zweiwerthiges Metalloid.

Schwefel.

Eigenschaften des Schwefels.

1594. 1*. Der Schwefel ist in seinem gewöhnlichen Zustande ein fester, geschmackloser, geruchloser, spröder Körper von bekannter gelber Farbe; er kommt in verschiedenen allotropen, in krystallinischen und amorphen Zuständen vor.

Er schmilzt bei 114,5°; er kann also in einer Flüssigkeit, namentlich in manchen Salzlösungen, deren Siedepunkt über dieser Temperatur liegt, geschmolzen werden. In diesem Falle hat er das Aussehen gelblicher, öliger Tropfen.

Der Schwefel siedet bei 448° unter Bildung bräunlichgelber Dämpfe, welche bei genügender Abkühlung ein sehr feines krystallinisches Pulver bilden (Schwefelblumen); im geschlossenen Rohre erhitzt, schmilzt er und wird braun, dann verflüchtigt er sich und wird an den kalten Stellen des Rohres zu Tropfen condensirt, welche beim Erkalten fest werden.

2*. Der Schwefel ist in Wasser unlöslich; die meisten seiner Varietäten sind in Schwefelkohlenstoff leicht löslich; 100 Th. dieser Flüssigkeit lösen bei gewöhnlicher Temperatur 35 bis 40 Th. des gewöhnlichen Schwefels (krystallinischen, orthorhombischen).

Er ist im Allgemeinen in Benzol und in Petroläther löslich; er ist ferner etwas löslich in Aethyläther.

Derjenige Schwefel, welcher sich auf Zusatz von Wasser zu dem Chloride SCl_2 ausscheidet (vergl. Nr. 9), ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich; ebenso derjenige, welcher von der Zersetzung der Hyposulfite durch Säuren herrührt.

3. Die geringste Spur von gelöstem Schwefel, gleichgiltig in welcher Flüssigkeit gelöst, ist erkennbar, wenn man diese Flüssigkeit mit einem ganz reinen und glänzenden Kügelchen von Quecksilber schüttelt; dieses überzieht sich in Folge der Bildung von Sulfid mit einem schwarzen Häutchen[1]).

[1]) De Koninck hat schon vor langer Zeit (*Z. angew. Ch.* **1889**, 4) diese Reaction als Mittel, Schwefel in käuflichem Aether aufzusuchen, angegeben. — Siehe auch Obach: *J. prakt. Ch.* **18** (1839), 258; J. Caravas Gil: *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 54.

4. Normale Alkalisulfide, namentlich das Ammoniumsulfid, lösen alle Varietäten Schwefel unter Bildung von Polysulfiden, z. B.:

$$(NH_4)_2S + 4\,S = (NH_4)_2S_5.$$

5. Die Alkalihydrate lösen Schwefel, besonders in der Wärme; es entstehen Sulfid und Hyposulfit:

$$6\,KOH + 4\,S = 2\,K_2S + K_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Ammoniak löst ihn nicht.

6. Der Schwefel löst sich in der Wärme leicht in Alkalisulfiten; es entsteht Hyposulfit:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

7*. An der Luft erhitzt, z. B. in einem offenen Rohre, verbrennt der Schwefel mit hellblauer Flamme; er verwandelt sich in Schwefligsäure-Anhydrid (Schwefeldioxyd), ein farbloses, erstickend riechendes Gas, welches mit Wasser befeuchtetes blaues Lakmuspapier röthet (siehe § 1673, Nr. 2).

8*. Energisch wirkende oxydirende Lösungsmittel, wie rauchende Salpetersäure, Königswasser, ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salzsäure, Brom in Gegenwart von Wasser u. a. m. führen den Schwefel mehr oder weniger schnell in Schwefelsäure über:

$$S + 3\,Br_2 + 4\,H_2O = H_2SO_4 + 6\,HBr.$$

9. Schwefel, in einem Chlorstrome erhitzt, giebt zuerst flüssiges Schwefelchlorür, S_2Cl_2, und dann Schwefelchlorid, SCl_2; in Wasser aufgefangen, wird dieses Product zersetzt und giebt vorzugsweise Salzsäure neben einer Ausscheidung von Schwefel; lässt man einen Ueberschuss von Chlor hinzutreten, so erhält man Schwefelsäure:

$$SCl_2 + 2\,Cl_2 + 4\,H_2O = H_2SO_4 + 6\,HCl.$$

10*. Mit einem Gemische von Alkalicarbonat und Kalium-Nitrat oder -Chlorat[1]) erhitzt, giebt Schwefel, wie alle Schwefelverbindungen, Alkalisulfat, welches leicht zu erkennen ist, indem man die Masse in Wasser löst, diese Lösung mit Salzsäure schwach ansäuert und das Sulfat durch Baryumchlorid fällt (vergl. § 1701, Nr. 2).

11. Eine zweite allgemeine Reaction schwefelhaltiger Substanzen ist folgende: im Reductionsfeuer mit Natriumcarbonat an einem Platindrahte oder auf Kohle erhitzt, geben diese Substanzen eine Schmelzmasse, welche Alkalisulfid enthält und mit dem Namen Schwefelleber (Hepar) bezeichnet wird.

Um das Alkalisulfid in dieser Masse aufzufinden, taucht man sie in einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Natriumnitroprussid[2]), welche man auf einen Tiegeldeckel oder eine Platte von Porzellan gegossen hat; in dem Maasse, wie sich die Schmelze löst, bildet sich in diesem Reagens ein violetter Streifen (§ 1609, Nr. 7).

[1]) Sehr lebhafte Reaction; man arbeite mit sehr wenig Substanz und mit Vorsicht.

[2]) J. W. Bailey: *Sill. Am. J.* [2] **11** (1851), 351.

Man kann auch das Alkalisulfid in der Schmelzmasse erkennen, indem man sie befeuchtet und in solchem Zustande auf eine gut gereinigte Silbermünze bringt; diese schwärzt sich an der Berührungsstelle, in Folge der Bildung von Silbersulfid. Der Sauerstoff der Luft spielt bei der Reaction zweifellos mit, wie aus der Formel

$$2\,Na_2S + 2\,H_2O + O_2 + 4\,Ag = 2\,Ag_2S + 4\,NaOH$$

hervorgeht.

Bemerkung. Das aus Steinkohle erzeugte Leuchtgas enthält stets Schwefel; hält man daher eine am Oehr eines Platindrahtes haftende Perle von Alkalicarbonat mehr oder weniger lange Zeit in den reducirenden Theil einer solchen Leuchtgasflamme, so giebt sie die vorstehend beschriebene Reaction[1]). Man wird daher gut thun, diesen Versuch zur Vergleichung durch einen blinden Versuch zu controlliren, oder noch besser für ihn eine schwefelfreie Flamme, z. B. die Flamme einer Kerze, und das Löthrohr anzuwenden.

Bestimmung des Schwefels.

A. Durch Wägung.

1595. I. **Durch Gewichtsverlust.** Ist der Schwefel mit feuerbeständigen, bei höherer Temperatur weder durch die Luft noch durch den Schwefel selbst veränderlichen Stoffen gemischt, so bestimmt man ihn durch den Gewichtsverlust, welchen die Substanz durch Glühen bei Zutritt der Luft erleidet.

1596. II. **Durch Schwefelkohlenstoff.** Die fein gepulverte Substanz wird mit reinem Schwefelkohlenstoff extrahirt[2]). Dieser wird dann in einem tarirten Apparate durch Abdampfen verjagt; der Schwefel, welcher als Rückstand bleibt, wird bei 100° getrocknet und gewogen.

Man darf das Trocknen nicht unnöthig lange ausdehnen; man würde Gefahr laufen, dass sich Spuren von Schwefel verflüchtigen.

Die Entfernung des Schwefelkohlenstoffes geschieht am besten so, dass man die Flüssigkeit in einen kleinen Kolben bringt, der genügend leicht ist, um ihn auf die Waage zu stellen, dann diesen tarirten Kolben mit einem kleinen Liebig'schen Kühler verbindet und bei möglichst niedriger Temperatur destillirt; zum Schlusse nimmt man den Kühler fort und leitet einen Strom trockener Luft in den Apparat.

Würde man in einer Schale arbeiten, so wäre, abgesehen von der Verunreinigung der Laboratoriumsluft durch unangenehme Dämpfe, die Gefahr vorhanden, dass sich das Product entflammt und der Versuch verloren geht[3]).

[1]) B. Tollens: *B.* **6** (1873), 593.

[2]) Es ist wichtig, sich zu überzeugen, dass das Reagens beim Verdampfen bei niedriger Temperatur nicht den geringsten Rückstand hinterlässt.

[3]) Der Dampf des Schwefelkohlenstoffes ist schwer, fliesst, so zu sagen, über die Oberfläche der Tische und kann so, wie Aetherdämpfe, auf weite Entfernung hin Feuer fangen und Explosion veranlassen.

Ist neben dem Schwefel kein bei 100° flüchtiger Stoff vorhanden, so kann man das durch Wägung des Schwefels erhaltene Resultat controlliren, indem man den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Rückstand nach dem Trocknen bei 100° auf einem tarirten Filter wägt.

Die Extraction des Schwefels durch Schwefelkohlenstoff führt man gewöhnlich so aus, dass man die Substanz in ein Filtrirrohr (Fig. 208) auf eine sorgsam hergerichtete Schicht von Asbest bringt und das Lösungsmittel in kleinen Portionen durchlaufen lässt, bis die letzten Tropfen beim Abdampfen auf einem Uhrglase nicht den geringsten Rückstand hinterlassen.

Fig. 208.

Recht vortheilhaft kann man, besonders wenn man etwas grössere Mengen in Arbeit nimmt, einen Extractionsapparat mit Circulation des Lösungsmittels anwenden, d. h. einen Apparat, in welchem der durch das Filter gelaufene Schwefelkohlenstoff verflüchtigt und in einem Kühler verdichtet wird, aus welchem er von Neuem auf die auszuwaschende Substanz fliesst.

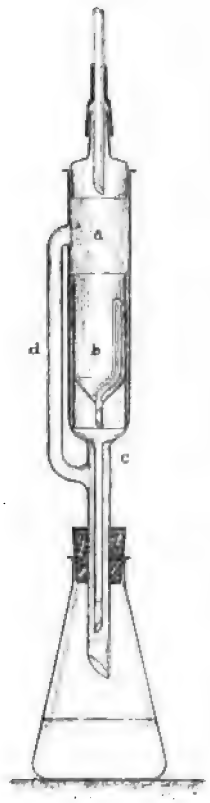


Fig. 209.

Unter den verschiedenen Extractionsapparaten, welche ersonnen sind, heben wir besonders denjenigen von Soxhlet hervor, und zwar mit den Modificationen, welche er von Frühling und von De Koninck erhalten hat.

Der Frühling'sche Apparat[1]) (Fig. 209) besteht aus den beiden Haupttheilen *a* und *b*, von welchen *b* in *a* steckt; *b* ist ein Cylinder aus dünnem Glase, welcher in seinem unteren Drittel ein Diaphragma in Form eines Trichters trägt; die Dille dieser Art Trichter wird aus dem Ende eines engen Rohres gebildet, welches an der Cylinderwand hoch- und dann wieder auf den Trichterboden herabsteigt und so einen Heber bildet. Die zu extrahirende Substanz kommt in den vorher mit einem Filter in Form eines Sackes oder eines Eimers[2]) ausgelegten Cylinder. Der Rand dieses (nicht abgebildeten) Filters muss höher liegen als die obere Biegung des kleinen Hebers.

Der äussere Theil des Apparates besteht aus einem grossen Reagircylinder *a*, welcher unten in zwei concentrische Röhren ausläuft, von denen nur die innere, sehr enge, mit ihm in directer Verbindung steht; durch das äussere Rohr *c* ist der Apparat mittels eines Kork-

[1]) *Z. angew. Ch.* **1889**, 242.

[2]) Man findet im Handel speciell zu diesem Zwecke von Schleicher & Schüll fabricirte eimerförmige Filter aus reiner Papiermasse.

stopfens[1]) auf einen kleinen Kolben, welcher den Schwefelkohlenstoff enthält, aufgesetzt. Wird der Schwefelkohlenstoff zum Kochen erhitzt, so steigen die Dämpfe durch das Rohr *c* hoch, gehen in das seitliche Rohr *d* über, gelangen in den oberen Theil des Extractionsapparates und von da in den sogen. Liebig'schen Kühler[2]), welcher senkrecht mittels eines Korkstopfens oder, wie die Abbildung zeigt, eines eingeschliffenen Stopfens und eines kurzen Kautschukrohres[3]) aufgesetzt ist.

Der condensirte Schwefelkohlenstoff fliesst in den Apparat zurück, fällt auf die zu analysirende Substanz und läuft durch das Filter. Sobald das Niveau der Flüssigkeit die obere Biegung des Hebers erreicht hat, saugt dieser an und die Flüssigkeit wird durch das in *c* befindliche innere Rohr wieder in den Kolben geleitet.

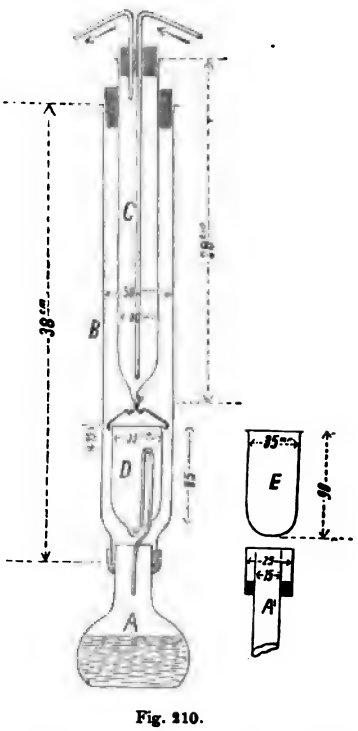


Fig. 210.

Die unterbrochene Circulation des Schwefelkohlenstoffs wiederholt sich, sobald man erwärmt, und bewirkt eine immer wieder erneute Auswaschung der schwefelhaltigen Substanz mit einem stets reinen Lösungsmittel.

Will man nach beendeter Extraction das Gewicht des unlöslichen Rückstandes kennen lernen, so nimmt man den Apparat aus einander, zieht den Cylinder *b* heraus, legt ihn, um den Schwefelkohlenstoff, mit welchem das Filter und der Rückstand getränkt sind, zu verjagen, in ein Luftbad, erhitzt ihn allmählich auf 100°, lässt ihn im Exsiccator erkalten und bringt ihn, nachdem man ihn mit einem (auf der Figur nicht abgebildeten) eingeschliffenen Stopfen verschlossen hat, auf die Waage.

Selbstverständlich muss der Cylinder *b* mit Filter und Stopfen vorher tarirt worden sein. —

Um die Berührung der Dämpfe der Extractionsflüssigkeit mit Kork oder Kautschuk und zu gleichem Zwecke vorgeschlagenen, aber theuren Glasschliffen zu vermeiden, wendet De Koninck[4]) die folgende Construction (Fig. 210) an.

---

[1]) Da Kautschuk von Schwefelkohlenstoff angegriffen wird, kann er hier nicht angewandt werden.

[2]) Nur das untere Ende des Kühlers ist abgebildet.

[3]) Dieses Rohr kommt mit dem flüssigen Schwefelkohlenstoff nicht in Berührung (vergl. Fussnote 1).

[4]) *Ch.-Z.* **19** (1895), 1657.

Um den Hals des Kölbchens *A*, welches die Extractionsflüssigkeit enthält, befindet sich eine Rinne, die entweder angeschmolzen oder, wie die Nebenfigur A^1 andeutet, aus Kork und einem Glasrohre hergestellt ist. In die mit Quecksilber gefüllte Rinne taucht der Glascylinder *B*, welcher oben durch einen Kork mit weiter Bohrung geschlossen ist. Diese Bohrung trägt den inneren Kühler *C*, an welchem die Dämpfe der Extractionsflüssigkeit verdichtet werden, so dass diese an *C* entlang in das eigentliche Extractionsgefäss *D* fliesst, welches die zu extrahirende Substanz in einer Patrone oder einem Eimerchen von Papier enthält und an einem Platin- oder Nickeldraht an dem unteren, hakenförmig gebogenen Theile von *C* hängt.

Der Apparat functionirt in gleicher Weise, wie wir soeben beim Frühling'schen Apparate beschrieben haben.

Nach beendigter Extraction wechselt man *D* mit dem kurzen Reagircylinder *E* (siehe Nebenfigur) aus und destillirt in diesen das Lösungsmittel aus der in *A* gesammelten Flüssigkeit über; war *A* vorher tarirt, so kann man die Menge der extrahirten Substanz bestimmen, nachdem der Apparat aus einander genommen ist.

— Wenn die den Schwefel begleitenden Stoffe in Wasser unlöslich sind, so kann man die Substanz auch mit der Lösung eines Alkali-Sulfides oder -Sulfites behandeln; sobald aller Schwefel entfernt ist, nimmt man den Ueberschuss des Lösungsmittels durch Auswaschen mit Wasser fort und wägt den bei 100° getrockneten Rückstand.

Bei Anwendung dieser Lösungsmittel kann man natürlich den Schwefel nicht direct bestimmen.

1597. III. **Durch Oxydation.** Das Verfahren besteht darin, dass man den Schwefel in Schwefelsäure oder in ein Alkalisulfat überführt und ihn durch Baryumchlorid bestimmt (§ 1703), nachdem man die Lösung event. mit Salzsäure schwach angesäuert hat.

Die Oxydation des Schwefels kann durch verschiedene Mittel, auf trockenem oder auf nassem Wege, geschehen:

1598. *Trockener Weg.* — 1^tes^ Mittel: Durch Schmelzen mit Alkali-Carbonat und -Nitrat oder -Chlorat oder -Perchlorat[1])

[1]) In allen Fällen, in welchen man eine schwefelhaltige Substanz oxydirend zu schmelzen hat, sollte man Steinkohlenleuchtgas zum Erhitzen nicht anwenden; denn da dieses stets Schwefel enthält, entsteht bei seiner Verbrennung schweflige Säure, welche vom alkalischen Flussmittel absorbirt wird; man nimmt besser Spiritus-, Benzin- oder Gasolin-Lampen (§§ 13 u. 19). Siehe über diesen Gegenstand: Priwosnik: *Dingl.* **213** (1874), 223, u. *B.* **25** (1892), 2676; Binder: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 607; von Meyer: *J. prakt. Ch.* [N.F.] **42** (1890), 270; J. B. van Leeuwen: *Rec. trav. ch. des Pays-Bas* **11** (1890), 103; A. Lieben: *Monatsh. Ch.* **13** (1892), 286; sowie die Bemerkung zu § 1594, Nr. 11. — Man sollte selbst beim Abdampfen von Flüssigkeiten, namentlich alkalischen, in welchen Schwefel bestimmt werden soll, Leuchtgas vermeiden (Binder: l. cit.); siehe auch *Wagn. Jahresb.* **1881**, 1162. — Lunge setzt den zu erhitzenden Tiegel in ein ihm angepasst ausgeschnittenes Loch einer Asbestplatte und vermeidet dadurch, dass die Verbrennungsproducte des Gases mit dem Tiegelinhalte in Berührung kommen (*Z. angew. Ch.* **1889**, 476). Das Verfahren ist empfehlenswerth.

(Oxydirende Schmelzung). Man bringt die Substanz in einen Platintiegel mit einem Gemische der angegebenen Reagentien, welches man durch Zusammenreiben von 4 Th. Natriumcarbonat mit 2 Th. Kaliumnitrat oder mit nur 1 Th. Kalium-Chlorat oder -Perchlorat herstellt; von diesem Gemische nimmt man die 10fache Menge der zu analysirenden Substanz.

Bei hohem Schwefelgehalt ist es unbedingt erforderlich, die Reaction zu mässigen; zu dem Zwecke verdünnt man, so zu sagen, das Reagensgemisch durch ein indifferentes Salz, am besten Chlornatrium.

Man erhitzt allmählich zum Schmelzen, erhält die Masse einige Zeit im Flusse und lässt erkalten.

1599. 2tes Mittel: Durch Alkalihydrate. Man erhitzt in einer Silberschale Kalium- oder Natriumhydroxyd mit einigen Tropfen Wasser; in die so erhaltene breiige Masse rührt man die zu analysirende Substanz ein, setzt ein Nitrat oder Chlorat oder Perchlorat (gewöhnlich das Kaliumsalz) hinzu und erhitzt von Neuem, allmählich die Temperatur steigernd, bis zur eigentlichen Schmelzung.

— Hempel[1]) hat das Natriumsuperoxyd, Na_2O_2, für Oxydationen auf trockenem Wege empfohlen. Zur Bestimmung des Schwefels kann man das Reagens in reinem Zustande nicht anwenden, weil die Reaction zu lebhaft sein würde. Auf 1 Th. der Substanz nimmt man 2 Th. Superoxyd, gemischt mit mindestens 4 Th. wasserfreiem Natriumcarbonat. Die Schmelzung muss im Silbertiegel oder in einer eisernen Schale geschehen (vergl. § 545).

1600. *Nasser Weg.* — 3tes Mittel: Durch rauchende Salpetersäure oder ein gleichwerthiges Reagens. Die sehr fein gepulverte Substanz wird in einen Kolben gebracht, in dessen Hals ein kleiner Trichter gesteckt ist (Fig. 211); durch diesen giesst man rauchende Salpetersäure (sp. G. 1,49) im Ueberschuss; dann erwärmt man auf einem Wasserbade, bis der Schwefel vollständig gelöst und der Ueberschuss der Säure verdampft ist.

Fig. 211.

Der Siedepunkt der rauchenden Salpetersäure (86°) liegt unter dem Schmelzpunkte des Schwefels (114°); es ist daher nicht zu befürchten, selbst wenn man direct über der Flamme erhitzt, dass sich der Schwefel zusammenballt. Wenn man gewöhnliche Salpetersäure (sp. G. 1,4), welche bei 123° siedet, anwendet, so kommt es vor, dass beim Erhitzen zum Kochen der Schwefel schmilzt und sich zu öligen Tropfen vereinigt; unter diesen Umständen entzieht er sich der Oxydation.

Man kann zur Oxydation des Schwefels die Salpetersäure durch

[1]) *Z. anorg. Ch.* **3** (1893), 193. Vergl. auch J. Clark: *J. ch. Soc.* **63** (1893), 1079; Edinger: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 362.

Königswasser, durch bromirte Salzsäure oder Salpetersäure[1]) oder durch Kaliumchlorat mit Salzsäure oder mit Salpetersäure ersetzen; aber die rauchende Salpetersäure verdient im Allgemeinen den Vorzug.

1601. 4tes Mittel: Durch Chlor[2]). Man erwärmt die Substanz mit einer Lösung von Kali- oder Natron-Hydrat auf 50 bis 60° und leitet einen Chlorstrom in die Flüssigkeit.

1602. 5tes Mittel: Durch Wasserstoffsuperoxyd[3]). Man löst den Schwefel in der Wärme in der Lösung eines Alkalihydrates, setzt Wasserstoffsuperoxyd, welches von Schwefelsäure und Baryumsalzen frei sein muss, hinzu und fährt mit Erwärmen noch einige Zeit fort. An Stelle des Wasserstoffsuperoxyds kann man auch Natriumsuperoxyd anwenden (Hampe).

1603. 6tes Mittel: Durch Kaliumpermanganat[4]). Man behandelt die fein gepulverte Substanz in einer Kochflasche mit einer concentrirten und siedenden Permanganatlösung; zum Schlusse setzt man Salzsäure hinzu und fährt mit Erhitzen fort, bis alle Manganiverbindungen zersetzt worden sind.

1604. *Gemischter Weg.* — 7tes Mittel. Nach Zulkowski kann man die Oxydation des Schwefels erreichen, indem man ihn in einem Sauerstoffstrome erhitzt, die hierdurch gebildete schweflige Säure in einer Lösung von Kalihydrat auffängt und die Oxydation durch Zusatz von Brom zu der alkalischen Lösung vollendet.

Die Condensation und Oxydation der schwefligen Säure kann man auch durch andere Mittel bewirken (siehe Bestimmung der schwefligen Säure, §§ 1675 u. 1680).

— Man könnte den Schwefel in Schwefelsäure auch überführen, indem man ihn in einem Chlorstrome erwärmt und das Schwefelchlorid in Wasser oder in einer Alkalihydrat-Lösung auffängt (§ 1645); man vermeidet aber gern, wenn es möglich ist, die Anwendung eines Chlorstroms, wegen der Unannehmlichkeiten, welche mit seiner Handhabung verbunden sind.

B. Durch Titrimetrie.

1605. Wir werden später sehen, dass man die Schwefelsäure bez. lösliche Sulfate titrimetrisch bestimmen kann; man könnte also auch den Schwefel in dieser Weise bestimmen, nachdem man ihn in Sulfat übergeführt hat. Im Allgemeinen sind jedoch die titrimetrischen Verfahren für die Schwefelsäure und daher auch für den Schwefel nicht besonders empfehlenswerth.

---

[1]) De Koninck: *Bull. Ac. roy. d. Sc. de Belgique* [2] **32** (1871), Nr. 11.

[2]) Rivot, Beudant und Daguin: *Ann. d. mines* [5] **4** (1853), 221.

[3]) A. Classen und E. Bauer: *B.* **16** (1883), 1061; Eliasberg: das. **19** (1886), 420.

[4]) Cloëz und Guignet: *C. r.* **46** (1858), 1110.

Scheidungsverfahren.

1606. I. **Ohne Oxydation.** Die bei der Bestimmung des Schwefels gemachten Angaben genügen, um aus ihnen Verfahren zur Scheidung dieses Elementes von Substanzen, mit welchen es gemischt vorkommt, abzuleiten, und zwar nicht nur von den Substanzen, von welchen bisher die Rede war, sondern auch von allen anderen.

1607. II. **Nach Oxydation.** Ist dem Schwefel keine schwefelhaltige Substanz beigesellt, so kann man ihn in Schwefelsäure oder Sulfat überführen und dann die Scheidungsverfahren anwenden, welche wir für diese Art von Verbindungen angeben werden.

Eigenschaften des Schwefelwasserstoffes.

1608. 1*. Der Schwefelwasserstoff, H_2S, ist ein farbloses Gas vom sp. G. 1,17 (auf Luft bezogen), dessen intensiver und unangenehmer Geruch nach faulen Eiern durchaus charakteristisch ist. Er wirkt sehr stark giftig.

2*. Wasser löst von diesem Gase bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 15°) nicht ganz das Dreifache seines Volumens. Die wässrige Lösung (Schwefelwasserstoffwasser) zeigt gegen Lakmus ganz schwach saure Reaction. Der Luft ausgesetzt, lässt diese Lösung mit der Zeit Schwefel ausfallen:

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S.$$

Gleichzeitig bilden sich nicht selten kleine Mengen von Schwefelsäure:

$$H_2S + 2\,O_2 = H_2SO_4.$$

3. Jodstärke wird durch Schwefelwasserstoff entfärbt, in Folge der Ueberführung des Jods in Jodwasserstoff; es entsteht ein Niederschlag von Schwefel:

$$H_2S + J_2 = 2\,HJ + S.$$

4. Chlor und Brom zersetzen den Schwefelwasserstoff ebenfalls; der Schwefel wird durch einen Ueberschuss des Reagens in Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure übergeführt (siehe § 1594, Nr. 8).

5. Ferri-Ferricyanid, d.i. Kalium-Ferricyanid zusammen mit Ferrichlorid, giebt mit Schwefelwasserstoff einen blauen Niederschlag[1]), indem das Ferrisalz in Ferrosalz übergeführt wird (siehe § 569, Nr. 3):

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = Fe_2Cl_4 + 2\,HCl + S.$$

6. Die Alkali-Nitroprusside färben die Lösung von Schwefelwasserstoff nicht (vergl. § 1609, Nr. 7).

7. Schwefelwasserstoff wird von den Alkalihydraten und von Ammoniak unter Bildung von Sulfid energisch aufgenommen:

$$H_2S + 2\,NaOH = Na_2S + 2\,H_2O.$$

— Die neutralen oder schwach sauren Lösungen der Metallsalze der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Arsens erzeugen sämmt-

[1]) Allgemeine Reaction reducirender Substanzen.

lich Niederschläge von Sulfiden, bisweilen auch von basischen Sulfosalzen, sobald sie mit Schwefelwasserstoff in Berührung kommen.

Ebenso verhalten sich die alkalischen Lösungen von Salzen der beiden ersteren Gruppen, z. B. von Silber-, Blei-, Kupfer-, Cadmium-Salzen, wie auch von denjenigen der Eisengruppe, ausgenommen Chrom und Aluminium.

Die vier zuerst genannten Metalle sind in sauren, neutralen wie alkalischen Lösungen specielle Reagentien für Schwefelwasserstoff:

8*. Silbernitrat giebt einen schwarzen Niederschlag von Silbersulfid; ein mit diesem Reagens getränktes Papier schwärzt sich, wenn man es der Einwirkung eines Gases, welches Schwefelwasserstoff enthält, aussetzt (siehe § 1001, Nr. 4).

Ammoniakalische Silberlösungen verhalten sich ebenso.

9*. Bleiacetat oder Bleinitrat geben genau die analogen Reactionen wie das Silbernitrat (§ 948, Nr. 3).

10*. Cuprichlorid, in verdünnter kalter, neutraler oder ammoniakalischer Lösung, giebt einen schwarzen Niederschlag (§ 896, Nr. 3).

11*. Das Chlorid und das Sulfat des Cadmiums geben einen gelben Niederschlag von Cadmiumsulfid (§ 883, Nr. 3). Mit einem Cadmiumsalze getränktes Papier ist ein wichtiges Reagens auf Schwefelwasserstoff. —

12. Bei Zutritt der Luft entflammt, verbrennt der Schwefelwasserstoff mit bläulicher Flamme, Schwefeldioxyd und Wasser gebend:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

Bei ungenügendem Luftzutritt, z. B. in einem engen hohen Cylinder, erfolgt Schwefel-Abscheidung.

13. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zerlegen sich gegenseitig und geben einen Niederschlag von Schwefel:

$$2\,H_2S + H_2SO_3 = 3\,S + 3\,H_2O.$$

Eigenschaften der Sulfide.

A. Normale, in Wasser lösliche Sulfide.

1609. 1. Die einzigen, löslichen normalen Sulfide sind diejenigen der Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums[1]), das Ammonium inbegriffen.

Diese Sulfide sind farblos; ihre Lösungen besitzen in hohem Grade alkalische Reaction.

2. Der Luft ausgesetzt, verändern sich diese Lösungen durch Aufnahme von Sauerstoff; es entsteht Hyposulfit, Sulfit oder Sulfat:

$$2\,Na_2S + H_2O + 2\,O_2 = Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH,$$

$$Na_2S + 2\,O_2 = Na_2SO_4.$$

Ammoniumsulfid bildet unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft

[1]) Das Magnesiumsulfid ist in Lösung sehr unbeständig.

zunächst Polysulfid, welches die Lösung dunkelgelb färbt; die Reaction vollzieht sich in zwei Phasen:

$$2\,(NH_4)_2S + O_2 = 4\,NH_3 + 2\,H_2O + 2\,S,$$
$$(NH_4)_2S + 4\,S = (NH_4)_2S_5.$$

Dann bildet sich Hyposulfit.

3*. Säuren, selbst Essigsäure, zerlegen diese Sulfide leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, welcher an seinen im vorigen Paragraphen angegebenen Eigenschaften unzweideutig zu erkennen ist:

$$Na_2S + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S\,^1).$$

4*. Die Lösungen von Silber-, Blei- und Kupfer-Salzen, neutrale oder alkalische, bewirken in Sulfidlösungen schwarze, die Lösungen von Cadmium-Salzen gelbe Niederschläge.

5. Cadmiumcarbonat wirkt durch Umsetzung auf die gelösten Sulfide entsprechend der Formel:

$$K_2S + CdCO_3 = CdS + K_2CO_3.$$

6. Manganochlorid und Manganosulfat geben einen röthlichen Niederschlag von Mangano-Sulfid oder -Sulfhydrat (§ 611, Nr. 3); bei der Fällung wird kein Schwefelwasserstoff entwickelt (vgl. § 1610, Nr. 2):

$$2\,K_2S + Mn_2Cl_4 + 2\,H_2O = 4\,KCl + Mn_2(SH)_2(OH)_2.$$

7*. Natriumnitroprussid, $Na_4Fe_2Cy_{10}(NO)_2$, ruft in Sulfidlösungen eine intensive, aber vorübergehende, violette, sehr charakteristische Färbung hervor; in Gegenwart eines Alkalihydrates ist die Färbung röthlich oder sie entsteht überhaupt nicht[2]).

8. In Gegenwart von Wasser werden die löslichen Sulfide durch Chlor oder Brom in Sulfate übergeführt:

$$Na_2S + 4\,H_2O + 4\,Br_2 = NaHSO_4 + NaBr + 7\,HBr.$$

9. Wasserstoffsuperoxyd führt die Sulfide in Hyposulfite, dann in Sulfate über[3]):

$$2\,Na_2S + 4\,H_2O_2 = Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH + 3\,H_2O,$$
$$Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH + 4\,H_2O_2 = 2\,Na_2SO_4 + 5\,H_2O.$$

10*. Die Sulfide werden auch durch Schmelzen mit einem oxydirenden alkalischen Gemische in Sulfate übergeführt.

11*. Sie geben, wie alle schwefelhaltigen Verbindungen, beim Schmelzen mit Natriumcarbonat Schwefelleber (Hepar) (§ 1594, Nr. 11).

---

[1]) Will man den Schwefelwasserstoff mittels Metallsalzlösungen (§ 1608, Nr. 8—11) auffinden, so benutzt man eine der folgenden Vorrichtungen: Man bewirkt die Reaction der Säure auf das Sulfid in einem Reagircylinder, auf dessen Oeffnung man entweder die Spitze einer Tüte aus Filtrirpapier, welche mit dem Reagens benetzt ist, gesetzt hat, oder, besser noch, man schliesst die Oeffnung durch einen Stopfen mit seitlicher Einkerbung, durch welche das Gas entweichen kann und in dessen Spalte man einen Streifen Papier, welches mit dem zu benutzenden Reagens auf Schwefelwasserstoff getränkt ist, eingeschoben hat (Hager: *Pharm. Centrh.* **24** (1884), 389). Dieselben Vorrichtungen kann man zu allen analogen Zwecken benutzen.

[2]) Das Natriumnitroprussid verändert sich, wenn es gelöst ist; man bereitet deshalb für den augenblicklichen Gebrauch eine frische, sehr verdünnte Lösung.

[3]) Classen und Bauer: l. cit.

B. Sulfhydrate oder saure Sulfide.

1610. 1*. Man kennt nur die Sulfhydrate der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden; sie sind in Wasser löslich und geben, ausser mit den Manganosalzen (§ 1609, Nr. 6), dieselben Reactionen, welche für die Sulfide angegeben sind.

2*. Mangano-Chlorid und -Sulfat in neutraler Lösung bewirken einen röthlichen Niederschlag von Manganosulfhydrat; aber diese Fällung ist von einer Entwickelung von Schwefelwasserstoff begleitet[1]) (vergl. § 1609, Nr. 6):

$$4\,NaSH + Mn_2Cl_4 + 2\,H_2O = Mn_2(SH)_2(OH)_2 + 4\,NaCl + 2\,H_2S.$$

C. In Wasser lösliche Polysulfide.

1611. 1*. Die löslichen Polysulfide entsprechen den löslichen Sulfiden; sie sind gelb oder braungelb gefärbt und um so dunkler, je grösser die Anzahl vorhandener Schwefelatome ist; sie haben alkalische Reaction wie die normalen Sulfide und die Sulfhydrate.

Die Polysulfide geben dieselben Reactionen wie die entsprechenden Sulfide, nur mit den aus Nachstehendem ersichtlichen Unterschieden.

2*. Bei der Zersetzung durch Säuren (§ 1609, Nr. 3) ist die Entwickelung von Schwefelwasserstoff von der Fällung desjenigen Schwefels begleitet, welchen das Polysulfid mehr enthält, als das entsprechende normale Sulfid:

$$(NH_4)_2S_5 + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + H_2S + 4\,S.$$

Dieser Schwefel bildet einen milchigen Niederschlag von hellgelber, fast weisser Farbe. Unter Umständen bildet sich auch das unbeständige, flüssige Wasserstoffsupersulfid, H_2S_2.

3. Mit Quecksilber geschüttelt, treten die gelösten Polysulfide an dieses Metall ihren Schwefelüberschuss ab und werden in normale Sulfide übergeführt. Das entstandene Mercurisulfid löst sich, wenigstens theilweise, in dem gebildeten normalen Sulfide, ausgenommen in Ammoniumsulfid (§ 979, Nr. 3). Die Lösungen werden entfärbt. Die folgenden Formeln zeigen die Umsetzungen:

$$Na_2S_2 + Hg = Na_2HgS_2,$$
$$K_2S_3 + 2\,Hg = K_2HgS_2 + HgS,$$
$$(NH_4)_2S_5 + 4\,Hg = (NH_4)_2S + 4\,HgS.$$

4. Durch Einwirkung von Metallsalzen (§ 1609, Nr. 4—6) erhält man normales Metallsulfid, gemischt mit dem Schwefel, welchen das Polysulfid im Ueberschusse enthält:

$$Na_2S_2 + Cd(NO_3)_2 = 2\,NaNO_3 + CdS + S,$$
$$2\,(NH_4)_2S_5 + Mn_2Cl_4 + 2\,H_2O = 4\,NH_4Cl + Mn_2(SH)_2(OH)_2 + 8\,S.$$

[1]) Zinksalze, welche von anderen Autoren angegeben sind, können hier die Manganosalze nicht ersetzen; denn die neutralen Zinksalze sind durch Schwefelwasserstoff fällbar (§ 657, Nr. 2).

5. Natriumsulfit reducirt in der Wärme die Polysulfide zu normalen Sulfiden und geht in Hyposulfit über:

$$(NH_4)_2S_5 + 4\,Na_2SO_3 = (NH_4)_2S + 4\,Na_2S_2O_3.$$

6. Die Alkalicyanide treten mit dem überschüssigen Schwefel der Polysulfide in Reaction, um Sulfocyanide zu bilden (§ 1548, Nr. 12).

7. Erhitzt man eine Lösung von Ammoniumpolysulfid zum Kochen, so verflüchtigt sich normales Sulfid und der Schwefelüberschuss scheidet sich aus:

$$(NH_4)_2S_5 + (NH_4)_2S + 4\,S.$$

8. Im geschlossenen Rohre erhitzt, geben die Polysulfide Schwefel ab, welcher destillirt; im offenen Rohre verbrennt dieser Schwefel und giebt Schwefeldioxyd.

Bemerkung. Wir können die Reactionen, wie folgt, zusammenfassen: Die Polysulfide verhalten sich wie Gemische von Schwefel und normalen Sulfiden; der Schwefel, welchen sie mehr enthalten, als zur Bildung normaler Sulfide nöthig ist, könnte disponibler Schwefel genannt werden, nach Analogie des „disponiblen Sauerstoffes" in den Manganiverbindungen u. s. w. (§ 612, Bemerkung).

D. In Wasser unlösliche Sulfide.

1612. 1*. Nicht oxydirende Säuren, namentlich verdünnte Schwefelsäure und besonders Salzsäure, lösen eine gewisse Anzahl dieser Sulfide unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf; die Concentration der Säure, ihre Temperatur, die Natur des Sulfides und sein Aggregatzustand bilden aber ebensoviele Bedingungen, welche die Leichtigkeit, mit welcher die Reaction eintritt, beeinflussen.

Die durch Fällung erhaltenen Ferro-, Mangano- und Zink-Sulfide sind am leichtesten zu lösen:

$$Fe_2S_2 + 4\,HCl = Fe_2Cl_4 + 2\,H_2S.$$

Die Sulfide des Arsens und das Mercurisulfid sind in den genannten Säuren unlöslich. Bromwasserstoffsäure und noch mehr Jodwasserstoffsäure greifen die Sulfide energischer an als Chlorwasserstoffsäure.

2. Sehr verdünnte und kalte Salpetersäure wirkt auf die leicht angreifbaren Sulfide in demselben Sinne wie Salzsäure:

$$ZnS + 2\,HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2S.$$

Ist die Säure concentrirter, so kann sie, namentlich in der Wärme, auf den *in statu nascendi* befindlichen Schwefelwasserstoff einwirken:

$$3\,H_2S + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,S,$$

und man erhält dann schiesslich eine Nitratlösung und einen Niederschlag von Schwefel.

3*. Noch concentrirtere Säure (rauchende Salpetersäure) oxydirt den Schwefel und bildet Schwefelsäure, welche wieder durch ihre Einwirkung auf das entstandene Nitrat schliesslich Sulfat giebt:

$$3\,PbS + 8\,HNO_3 = 3\,PbSO_4 + 4\,H_2O + 8\,NO.$$

Durch Wärme wird diese Reaction begünstigt.

Bei Einwirkung auf die Sulfide derjenigen Metalle, von welchen keine Sauerstoffsalze existiren oder deren Sauerstoffsalze durch Wasser zersetzt werden (As, Sb, Sn), giebt concentrirte Salpetersäure Sauerstoffverbindungen dieser Metalle und Schwefelsäure:

$$3\,As_2S_3 + 28\,HNO_3 + 4\,H_2O = 6\,H_3AsO_4 + 9\,H_2SO_4 + 28\,NO.$$

4*. Königswasser, bromirte Salzsäure, bromirte Salpetersäure, Salzsäure und Kaliumchlorat, Brom in Gegenwart von Wasser wirken auf die Sulfide in dem gleichen Sinne wie die Salpetersäure ein, sofern diese Reagentien in der nöthigen Concentration und bei der nöthigen Temperatur angewandt werden. Es bilden sich Chloride, Bromide etc. und der Schwefel wird in Schwefelsäure übergeführt.

5. In einem Chlorstrom erhitzt, geben die Sulfide Metallchlorid und Schwefelchlorid, SCl_2:

$$CuS + 2\,Cl_2 = CuCl_2 + SCl_2.$$

Das flüchtige Schwefelchlorid wird von dem Gasstrom fortgeführt; fängt man das Gasgemisch in Wasser auf, so bildet sich Schwefelsäure:

$$SCl_2 + 2\,Cl_2 + 4\,H_2O = H_2SO_4 + 6\,HCl.$$

In analoger Weise wie Chlorgas wirken Bromdämpfe[1]).

6*. In einem offenen Rohre erhitzt, nehmen die Sulfide Sauerstoff auf; der Schwefel verbrennt zu Schwefeldioxyd, die Metalle bleiben als Oxyde (Blei, Kupfer, Eisen, Zink etc.) oder regulinisch (Silber, Gold) zurück:

$$2\,Fe_2S_2 + 7\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 4\,SO_2,$$
$$Ag_2S + O_2 = 2Ag + SO_2.$$

Unter gewissen Umständen kann die Oxydation noch weiter gehen, indem sich Sulfat in geringer Menge bildet.

7. Mit einem Alkalisulfide oder mit einem Gemisch von Schwefel und Alkalicarbonat oder auch mit wasserfreiem Natriumhyposulfit (§ 1662, Nr. 15) geschmolzen, geben die Sulfide der Metalle der Arsengruppe in Wasser lösliche Alkali-Sulfosalze; die anderen Sulfide werden nicht verändert.

8*. Durch Schmelzen mit einem alkalischen oxydirenden Flussmittel (z. B. Soda und Salpeter) geben die Metallsulfide eine Masse, welche den Schwefel als Alkalisulfat enthält[2]). Das Metall kann dabei entweder reducirt (z. B. Silber) oder in Oxyd (z. B. Eisen, Zink) oder in ein Alkalisalz einer Metallsäure (z. B. Mangan, Arsen) übergeführt werden.

9*. Am Platindraht oder besser auf Kohle im Reductionsfeuer mit einer Sodaperle geschmolzen, geben die Metallsulfide Alkalisulfid (Schwefelleber, Hepar).

---

[1]) A. Brand: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 222.

[2]) Die Reaction ist sehr lebhaft; um sie zu mässigen, nimmt man zum Gemische Alkalicarbonat im Ueberschuss und setzt auch noch Natriumchlorid hinzu (§ 1598); auch thut man gut, mit nicht zu grossen Substanzmengen auf einmal zu arbeiten.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffes.

1613. Die Zahl der für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes vorgeschlagenen Verfahren ist ziemlich beträchtlich; wir werden nur diejenigen besprechen, welche entweder hinsichtlich der Genauigkeit oder Leichtigkeit der Ausführung oder hinsichtlich des Princips, auf welchem sie beruhen, ein besonderes Interesse haben.

Man kann die Verfahren in solche, welche auf gelösten Schwefelwasserstoff anwendbar sind, und in solche, welche zur Bestimmung des gasförmigen Schwefelwasserstoffes dienen, unterscheiden.

I. Schwefelwasserstoff in Lösung.

A. Durch Wägung.

1614. I. **Durch directe Oxydation.** Man giesst die Schwefelwasserstoff-Lösung nach und nach und unter Umrühren in im Ueberschuss vorhandenes Bromwasser; dann verjagt man diesen Ueberschuss durch Erwärmen[1]). Die Flüssigkeit, welche vollständig klar sein muss, wird durch Abdampfen concentrirt und die gebildete Schwefelsäure schliesslich mittels Baryumchlorid bestimmt (§ 1703).

Man kann auch zur Schwefelwasserstoff-Lösung ein reines Alkalihydrat hinzusetzen und dann das Alkalisulfid durch Einleiten von Chlorgas oder Zugabe von Brom in Sulfat überführen (§ 1633). Endlich kann man den durch ein Alkalihydrat oder, was in diesem Falle vorzuziehen ist, durch Ammoniak in ein Sulfid übergeführten Schwefelwasserstoff durch Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd im Ueberschuss oxydiren[2]).

1615. II. **Durch Fällung und Oxydation.** Man behandelt den Schwefelwasserstoff mit einem Metallsalz, welches ihn vollständig als Sulfid zu fällen vermag. Dieses sammelt man; dann bestimmt man darin den Schwefel, nachdem man ihn durch eins der weiter unten bei der Bestimmung des Schwefels in Sulfiden (§§ 1643 ff.) angegebenen Verfahren, am besten durch Bromwasser, in Schwefelsäure oder Sulfat übergeführt hat.

Als Metallsalze zur Fällung des Schwefelwasserstoffes sind besonders die folgenden in Vorschlag gebracht worden:

Silbernitrat in neutraler[3]) oder in ammoniakalischer Lösung;
neutrales Bleiacetat;
Acetat oder Nitrat des Bleis in alkalischer Lösung;
Cuprichlorid in neutraler oder ammoniakalischer Lösung[4]);
Mercuricyanid mit Zusatz von Ammoniumchlorid[5]).

---

[1]) Die Gegenwart von Brom ist auf die Fällung der Schwefelsäure durch Baryumsalze zwar ohne Einfluss (M. Lucion: *R. univ. d. M.* [3] **2** (1888), 211), doch ist das Brom beim Filtriren für den Arbeitenden unangenehm.

[2]) Classen und Bauer: l. cit.

[3]) De Koninck und Dietz: *R. univ. d. M.* **28** (1870), 406.

[4]) Weil: *C. r.* **102** (1886), 1487; Friedheim: *B.* **20** (1887), 59 u. 1483; Weil; das. S. 695.

[5]) De Koninck: *R. univ. d. M.* [3] **2** (1888), 299.

Die Bleisalze sind nicht zu empfehlen, weil ihre Gegenwart bei der Bestimmung der Sulfate Unbequemlichkeiten mit sich bringt.

Die Kupfersalze geben nicht immer ein genaues Resultat; denn ein Ueberschuss des Cuprisalzes kann auf den Sulfidniederschlag oxydirend wirken, und ausserdem kann, da sich das Cuprisulfid an der Luft während des Filtrirens leicht oxydirt, ein Theil des Schwefels der Bestimmung verloren gehen (§ 896, Nr. 3).

Am besten wendet man das Silbersalz oder Mercuricyanid an.

Unter den verschiedenen Verfahren zur Oxydation des Schwefels in den gefällten Sulfiden giebt man dem Verfahren durch Brom den Vorzug (§ 1643). Liegt Silbersulfid vor, so wird dieses in Bromid übergeführt; nach Entfernung desselben durch Filtration ist die die Schwefelsäure enthaltende Lösung frei von jeder festen Substanz, was für die Bestimmung der Schwefelsäure von Vortheil ist. Liegt Mercurisulfid vor, so erhält man direct eine von festen Substanzen freie Lösung.

1616. III. **Durch einfache Fällung mit Silbernitrat.** Der Schwefelwasserstoff wird durch eine verdünnte Lösung von Silbernitrat gefällt; das Silbersulfid wird gesammelt, ausgewaschen, unter Wasserstoff im Rose'schen Tiegel geglüht oder einfach geröstet. Das so erhaltene Silber wird gewogen; 2 Atome Silber entsprechen einem Moleküle Schwefelwasserstoff.

Ist die Menge des Silbersulfides nicht zu gross, so kann man es, auf einem kleinen Filter gesammelt, auf geschmolzenes Blei in eine Capelle setzen, das Silber abtreiben (§ 1002) und das so gewonnene Silberkorn wägen; die Filterasche stört hierbei nicht[1]).

B. Durch Titrimetrie.

1617. I. **Durch Jod**[2]). Dieses Verfahren beruht auf der Reaction:

$$H_2S + J_2 = 2\,HJ + S.$$

Damit die Reaction nur nach dieser Formel verläuft, ist es, wie Bunsen gezeigt hat, erforderlich, dass die Lösung nicht mehr als 0,04 % Schwefelwasserstoff enthält. Ist die vorliegende Lösung concentrirter, so muss man sie vorher mit ausgekochtem und kaltem Wasser verdünnen.

Man setzt zu der Flüssigkeit eine geeignete und, wie immer, annähernd abgemessene Menge Stärkelösung und lässt eine titrirte Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung zufliessen. Man kann eine $^1/_{20}$- oder selbst nur $^1/_{100}$ normale Jodlösung benutzen.

Hat die Titrirung einigermaassen lange Zeit gedauert, so kann, in Folge eines Entweichens von Schwefelwasserstoff, das Resultat etwas zu

[1]) Meineke: nicht veröffentlichter Versuch.

[2]) Zuerst von Dupasquier vorgeschlagen (*Ann. de ch. et de phys.* [2] **73** (1840), 310).

niedrig ausfallen; man thut dann gut, einen zweiten Versuch zur Controlle anzuschliessen, welcher nun schnell zu Ende geführt werden kann.

Da das Volumen der Flüssigkeit im Verhältniss zur Menge der zu bestimmenden Substanz nothwendigerweise sehr gross ist, so ist ein parallel auszuführender Versuch mit dem annähernd gleichen Volumen Wasser und der gleichen Menge Stärke, welche man bei Ausführung der Bestimmung angewandt hat, durchaus geboten; er giebt die Jodmenge an, welche man zu viel zugesetzt hat, um die Endreaction mit der gleichen Intensität zu erhalten.

— Man kann auch Zurücktitrirung anwenden, indem man den Schwefelwasserstoff mit Jod im Ueberschusse behandelt und den Ueberschuss durch Natriumhyposulfit bestimmt. In diesem Falle giesst man die Schwefelwasserstoff-Lösung in die abgemessene Jodlösung.

1618. II. **Durch Kaliumarsenit.** Dieses Verfahren ist nur auf verhältnissmässig grosse Mengen Schwefelwasserstoff, d. h. auf verhältnissmässig concentrirte Lösungen, anwendbar.

Man bringt in einen Maasskolben eine im Ueberschuss abgemessene titrirte Arsenitlösung (§ 1423), giesst den zu bestimmenden Schwefelwasserstoff hinzu, verschliesst den Kolben und schüttelt ihn um. Ist der Schwefelwasserstoff absorbirt, so säuert man schwach mit Salzsäure an, füllt den Kolben bis zur Marke mit destillirtem Wasser, schüttelt um, um das Gemisch homogen zu machen, und filtrirt (partielle Filtration, siehe § 65), um das gefällte Arsenosulfid zu entfernen.

In einem aliquoten Theile des Filtrats bestimmt man nach reichlichem Zusatz von Natriumbicarbonat den Arsenitüberschuss durch Jod (s. § 1422).

1619. III. **Durch Silbernitrat.** Man mischt die Schwefelwasserstoff-Lösung mit einer im Ueberschusse abgemessenen Menge einer titrirten Lösung von Silbernitrat, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Silberüberschuss durch Sulfocyanid (§ 1016). Natürlich ist das Verfahren bei Anwesenheit von Salzsäure bez. Chlorid u. s. w. nicht direct anwendbar.

— Man hat auch vorgeschlagen[1]), den Schwefelwasserstoff durch überschüssiges Cuprichlorid zu fällen und den Kupfer-Ueberschuss durch Stannochlorid zurückzutitriren. Das Verfahren beruht auf einer falschen Grundlage; die Unregelmässigkeit der Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Cuprichlorid lässt keine constanten Resultate erwarten. Mit Cuprisulfat wäre es eher ausführbar.

1620. IV. **Durch Acidimetrie.** Man giebt zur neutralen Lösung des Schwefelwasserstoffs Wasserstoffsuperoxyd, welchem man eine bekannte Menge einer titrirten Alkalihydratlösung hinzugefügt hat; nach mässigem Erwärmen bestimmt man den Ueberschuss an Alkalihydrat[2]). Nach der Formel

$$H_2S + 2\,KOH + 4\,H_2O_2 = K_2SO_4 + 6\,H_2O$$

nimmt 1 Molekül Schwefelwasserstoff 2 Moleküle Alkalihydrat in Anspruch.

[1]) Weil: *C. r.* **102** (1886), 1487.

[2]) Eliasberg: *B.* **19** (1886), 320.

1620a. V. **Durch Kaliumpermanganat**[1]). Lässt man auf eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff Ferrisulfat einwirken, so findet die folgende Umsetzung statt:

$$H_2S + Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2(SO_4)_2 + H_2SO_4 + S.$$

Um diese Reaction auf die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes anzuwenden, bringt man in eine gut verschliessbare Flasche eine im Ueberschuss abgemessene Menge einer angesäuerten Lösung von Ferrisulfat oder besser von Ferri-Ammonium-Sulfat, lässt die Schwefelwasserstofflösung zufliessen, verstopft die Flasche und lässt die beiden Agentien unter öfterem Umschwenken auf einander einwirken. Wenn die Reaction beendet ist (nach etwa einer Stunde wird dies der Fall sein), wovon man sich nach schnellem Lüften des Stopfens durch den Geruch überzeugen kann, titrirt man das entstandene Ferrosulfat durch Kaliumpermanganat. Der ausgeschiedene Schwefel soll auf dieses ohne Einwirkung sein.

C. Durch Colorimetrie.

1621. Durch ein Metallsalz. Wie man colorimetrisch sehr kleine gelöste Bleimengen durch Schwefelwasserstoff bestimmen kann (§ 971), kann man ebenso auch umgekehrt Schwefelwasserstoff bestimmen, indem man ihn durch eine Lösung von Bleiacetat oder Bleinitrat in Bleisulfid überführt.

Statt des Bleisalzes kann man auch Salze anderer Metalle, speciell Cadmiumsalze, anwenden (vergl. die Bestimmung des Cadmiums, § 893).

2. Gasförmiger Schwefelwasserstoff[2]).

A. Durch Wägung.

1622. I. **Durch directe Wägung**[3]). Man leitet das Gasgemisch, welches den zu bestimmenden Schwefelwasserstoff enthält, durch ein oder zwei Röhren mit Calciumchlorid[4]) oder mit Phosphorsäure-Anhydrid, um es zu trocknen, dann durch eine oder zwei tarirte U-Röhren, welche zu $^3/_4$ ihrer Länge mit gekörntem, von entwässertem Cuprisulfat durchsetztem Bimsstein und im letzten, dem Gaszutritt abgewandten Viertel mit Calciumchlorid gefüllt sind.

Das Cuprisulfat hält den Schwefelwasserstoff und das Calciumchlorid das Wasser zurück, welches bei der Ueberführung des Sulfates in Sulfid entstehen kann. Ist aller Schwefelwasserstoff in den tarirten Apparat übergeleitet, so leitet man durch diesen kurze Zeit einen trocknen Luftstrom

[1]) Vergl. Mohr-Classen: *Lehrb. d. Titrirmethode*, 7. Aufl. (1896), S. 258.
[2]) Siehe Marchlewski: *Z. anal. Ch.* **32** (1893), 25 u. 403.
[3]) R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 75.
[4]) Das Calciumchlorid muss vollkommen frei von Calciumoxyd bez. -Hydrat sein.

und bringt ihn auf die Waage zurück. Die Gewichtszunahme giebt direct das Gewicht des zu bestimmenden Schwefelwasserstoffes.

— Das Cuprisulfat in dem tarirten Apparate kann durch jede andere Substanz, welche Schwefelwasserstoff zurückhalten kann, ohne dafür irgend einen Bestandtheil zu verlieren, ersetzt werden. Die Alkalihydrate sind jedoch hierzu nicht geeignet, weil sie dem Gase etwa beigemischte Kohlensäure gleichfalls zurückhalten würden.

Man könnte zweifellos Bleiphosphat oder auch Bleichromat anwenden, mit welchen man den Bimsstein durchsetzt, indem man ihn in eine Lösung von Bleiacetat, dann in eine Lösung von Natriumphosphat oder von Kaliumchromat taucht und darauf auswäscht und trocknet. Diese Salze wären wohl sogar geeigneter als Cuprisulfat, welches befürchten lässt, dass Cuprisulfid oxydirt werden könnte.

1623. II. **Durch directe Oxydation.** Man leitet das Gasgemisch in einen Absorptionsapparat, welcher mit einem so energisch oxydirenden Reagens beschickt ist, dass es den Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure oder in Sulfat umwandelt, welche man bestimmt.

Die wichtigsten Oxydationsmittel sind:

1. Brom. Man wendet eine Lösung in reinem Wasser oder Salzsäure oder Kaliumbromid (10 %) an.

2. Ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd[1]). Nach beendeter Absorption erwärmt man die Flüssigkeit, um die Oxydation zu vollenden und um den Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd oder, richtiger ausgedrückt, von gebildetem Persulfat[2]), welches durch Baryumsalze nicht gefällt werden würde, zu zerstören.

3. Kaliumpermanganat[3]). Um die Absorption des Schwefelwasserstoffs zu fördern, kann man dem Permanganat etwas Kalihydrat zusetzen. Nach vollständiger Absorption kocht man mit Salzsäure, bis das überschüssige Permanganat und das anfangs ausgeschiedene Superoxyd reducirt sind, d. h. bis die Flüssigkeit klar und farblos geworden ist. Das hierbei erzeugte Chlor kann zur Vervollständigung der Oxydation dienen.

— Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs, wie auch zu anderen analogen Bestimmungen, hat man mannigfache Absorptionsapparate ersonnen[4]). Ihre Construction muss eine möglichst lange und innige Berührung des Gases mit dem Reagens gestatten, damit die Absorption, selbst wenn das Gas mit grossen Mengen anderer, indifferenter Gase gemischt ist, vollständig wird.

Fehlt es an einem besonderen Apparate, so kann man eine Reihe

---

[1]) Craig: *Ch. N.* **46** (1882), 199; Classen: *B.* **16** (1883), 1061; Eliasberg: das. **19** (1886), 320.

[2]) von Reis: *St. u. E.* **14** (1894), 963.

[3]) Cloëz und Guignet: *C. r.* **46** (1858), 1110; Peter: *Bull. Soc. ch.* [2] **44**)1885), 16.

[4]) Siehe Marchlewski: *Z. angew. Ch.* **1890**, 567.

kleiner Waschflaschen benutzen; diese Vorrichtung hat die Uebelstände, dass sie eine grosse Anzahl von Verbindungsstücken, durch welche Gas entweichen kann, erfordert und dass sie zu einem Zurücksteigen Veranlassung geben kann.

Man vermeidet diese Uebelstände zum Theil, wenn man die Waschflaschen durch Volhard'sche Vorlagen ersetzt.

Besser wendet man stets besonders construirte Absorptionsapparate an, wie das Zehnkugelrohr von Lunge, die Winkler'sche Spirale oder die Landolt'sche Perlenburette, von welchen wir nachstehend die Beschreibungen geben.

Das Lunge'sche Kugelrohr (Fig. 212) besteht aus zehn, an demselben Rohre geblasenen Kugeln. In normaler Stellung hat dieses Kugelrohr eine Neigung von etwa 30° gegen die Horizontale. Das Gas tritt am unteren Ende ein, nachdem es eine grössere, senkrecht aufgerichtete Kugel passirt hat, welche den Zweck hat, das Reagens bei einem etwaigen Zurücktreten aufzunehmen. Am oberen Theile befindet sich eine ebenfalls grössere Kugel, welche mit einem Ableitungsrohre für die nicht absorbirten Gase versehen ist; diese Kugel nimmt die Tropfen auf, welche der Gasstrom mit sich reissen könnte.

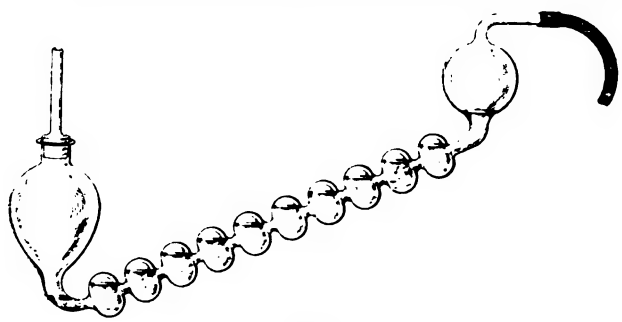


Fig. 212.

Der Gebrauch dieses Apparates erfordert keine nähere Beschreibung.

Die Winkler'sche Spirale (Fig. 213) besteht aus einem verhältnissmässig weiten Rohre (etwa 10 mm Durchmesser), welches zwei Spiralwindungen bildet und auf drei Füssen ruht. Das Gas tritt unten durch ein enges Rohr ein, welches zur Verhütung eines Zurücktretens mit einer Kugel versehen ist; dieses Zuleitungsrohr ragt mit einer ausgezogenen Zuspitzung, durch welche sich das Gas in Blasen theilt, etwas in die Spirale hinein. Die Gasblasen steigen langsam durch die Spirale hoch und entweichen am oberen, zu

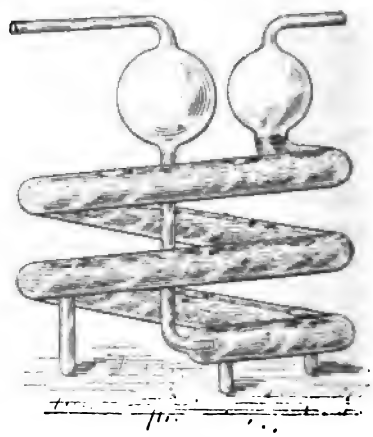


Fig. 213.

einer Kugel aufgeblasenen und mit einem Abzugsrohre versehenen Theile, wie ihn auch der Lunge'sche Apparat hat.

Die Perlenburette von Landolt (Fig. 214), modificirt von De Koninck, ist ein Apparat ganz anderer Art als die vorigen. Er besteht aus einem senkrechten Burettenrohre *A* (etwa mit dem Durchmesser und der Länge einer auf 100 cc geaichten Burette), welches unten in ein enges, heberartig gebogenes Rohr *D* ausläuft. Die Burette ist mit Glasperlen gefüllt. Durch ein seitliches Rohr *C* am unteren Ende treten die Gase ein, die nicht absorbirten Gase entweichen durch einen seitlichen Ansatz am oberen Theile. Auf die Burette selbst ist ein Hahntrichter *B* aufgesetzt.

Fig. 214.

Dieser Apparat eignet sich besonders für die Absorption durch in Salzsäure oder in Bromid gelöstes Brom.

Der Trichter nimmt die Reagens-Flüssigkeit auf; man lässt von derselben so viel ausfliessen, bis die Perlen in ihrer ganzen Höhe damit durchtränkt sind und der Heber gefüllt ist.

In dem Maasse, wie das schwefelwasserstoffhaltige Gas zutritt und die Bromlösung entfärbt wird, lässt man frische Bromlösung, immer nur kleine Mengen auf einmal, oder auch tropfenweise, aus dem Trichter zufliessen, so dass die Perlen stets fast in der ganzen Höhe von ihr benetzt sind; der untere Theil, welcher reagirt hat und dadurch entfärbt ist, fliesst durch den Heber ab und wird in einem Gefässe aufgefangen.

Ist aller Schwefelwasserstoff durch die Burette geleitet, so nimmt man den Trichter ab und spült den Apparat aus, indem man Wasser durchlaufen lässt[1]).

1624. III. **Durch Fällung und Oxydation.** Man leitet das Gas durch einen Waschapparat oder besser durch eine Reihe kleiner Apparate (Volhard'sche Vorlagen), welche eine Silbersalz- oder Mercurisalz-Lösung enthalten (§ 1615). Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird mit einem energisch wirkenden Oxydationsmittel behandelt, welches den Schwefel in Schwefelsäure überführt.

1625. IV. **Durch einfache Fällung.** Man verfährt, wie soeben angegeben wurde, unter Anwendung einer Silbersalz-Lösung. Das Silbersulfid wird in metallisches Silber übergeführt und dieses gewogen (§ 1616).

B. Durch Titrimetrie.

1626. I. **Durch Jod.** Man leitet das Gas durch einen Absorptionsapparat, in welchem dasselbe in eine lange und innige Berührung mit dem Reagens kommt[2]); als solches dient eine bekannte

[1]) Wir erwähnen noch das Verfahren zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase: Verbrennung mit Luft und Absorption des gebildeten Schwefeldioxyds durch Bromwasser u. s. w.

[2]) Hier ist besonders die Winkler'sche Spirale zu empfehlen (Fig. 213, S. 412).

Menge einer titrirten und mit so viel Wasser verdünnten Jodlösung, als ein guter Gang des Apparates erfordert. Ist alles Gas durchgeleitet, so titrirt man den Jodüberschuss durch Natriumhyposulfit zurück (§ 1417).

Die Titration mit Jod kann man auch, aber weniger praktisch, in folgender Weise ausführen: Man lässt den Schwefelwasserstoff von einer Alkalihydratlösung absorbiren; dann verdünnt man die Lösung sehr stark (§ 1617), säuert ganz schwach mit Salzsäure an und titrirt schliesslich den zurückgebildeten Schwefelwasserstoff durch die Jodflüssigkeit[1]).

1627. II. **Durch Kaliumarsenit.** Man benutzt einen ähnlichen Apparat, wie vorher angegeben, und füllt ihn mit einer bekannten Menge einer titrirten Arsenitlösung; den Ueberschuss derselben bestimmt man durch Jod (§ 1618).

1628. III. **Durch Silbernitrat.** Wie die vorigen Verfahren, so unterscheidet sich auch dieses Verfahren nur durch die Art, wie die zu analysirende Substanz zu handhaben ist, von derjenigen, welche wir bei der Bestimmung des gelösten Schwefelwasserstoffes beschrieben haben (§ 1619).

— Unter diesen drei Verfahren verdient das erste den Vorzug, wenn es sich um die Bestimmung sehr kleiner Mengen Schwefelwasserstoff handelt.

1629. IV. **Das Osmond'sche Verfahren**[2]). Dieses Verfahren weicht von dem vorigen nur in der Form ab.

Es besteht darin, dass man das Gas sehr langsam durch eine Reihe ganz kleiner Waschflaschen leitet, von welchen jede die gleiche, genau abgemessene Menge einer sehr schwachen, titrirten Lösung von Silbernitrat oder Silbersulfat oder auch von Bleiacetat enthält; der Inhalt einer Flasche kann z. B. 1,0 oder 0,5 mg Schwefelwasserstoff entsprechen.

Ist die Operation beendet, so zählt man die Anzahl der Flaschen, in welchen sich ein Niederschlag gebildet hat, und schätzt die relative Grösse des Niederschlages in der letzten Flasche; es sind hiermit die zur Berechnung des Gewichtes des Schwefelwasserstoffes erforderlichen Grundlagen gegeben.

Denn wenn g das Gewicht des in jeder Flasche durch das Blei- oder Silbersalz gefällten Schwefelwasserstoffes, N die Anzahl der Flaschen, in welchen eine Fällung stattgefunden hat, $\frac{1}{K}$ der Bruchtheil Salz ist, welchen man als in der letzten Flasche gefällt annimmt, so ist das Gesammtgewicht G des Schwefelwasserstoffes:

$$G = g\left(N - 1 + \frac{1}{K}\right).$$

Dieses Verfahren ist nur zu einer vergleichenden Bestimmung sehr kleiner Mengen Schwefelwasserstoff anwendbar, denn es ist nicht frei

[1]) Siehe auch A. Riemer: *St. u. E.* **19** (1899), 1064.

[2]) *Bull. Soc. ch.* [2] **43** (1885), 70; Arnold und Hardy: *Ch. N.* **58** (1888), 41 u. 70; Winder: das. S. 95; Marchlewski: *Z. anal. Ch.* **32** (1893), 41.

von Fehlerquellen. Wir erwähnen es auch nur in Rücksicht auf die Methode, auf welcher es beruht und welche in ihrer Eigenart unseres Wissens eine andere Anwendung noch nicht gefunden hat.

1630. V. **Durch Acidimetrie**[1]). Man verfährt so, wie schon § 1620 angegeben ist, d. h. man lässt das Gas von einem abgemessenen Volumen einer titrirten Lösung von Alkalihydrat unter Zusatz von genau neutralem Wasserstoffsuperoxyd absorbiren und bestimmt das nicht neutralisirte Alkalihydrat durch eine titrirte Säure.

C. Durch Gasometrie.

1631. Durch Absorption[2]). Der Schwefelwasserstoff ist zu leicht löslich, als dass man ihn über Wasser messen könnte. Man benutzt daher Apparate mit Quecksilberfüllung.

Das Princip des Verfahrens ist das allgemeine Princip des Absorptionsverfahrens, d. h. man misst ein geeignetes Volumen des zu analysirenden Gases ab, lässt den zu bestimmenden Bestandtheil desselben durch ein geeignetes Reagens absorbiren und misst schliesslich das Volumen des Rückstandes (siehe Bestimmung des Sauerstoffs, § 1360).

Die Absorption des Schwefelwasserstoffs kann man durch Alkalihydrate, durch oxydirende Substanzen (z. B. Chromsäure) oder durch Metallsalze (z. B. Bleiphosphat[3]), Cadmiumsulfat etc.) bewirken.

D. Durch Colorimetrie.

1632. Durch Cadmiumacetat. Wahrscheinlich würde man zur Bestimmung von kleinen, in einem Gasgemische enthaltenen Mengen Schwefelwasserstoff das Wiborgh'sche Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Sulfiden (§ 1640) mit Nutzen anwenden können. Es besteht darin, dass man das Gas durch ein Stück mit Cadmiumacetat getränkter Leinwand von bestimmter Oberfläche treten lässt und die Intensität der Gelbfärbung, welche die Leinwand in Folge der Bildung von Cadmiumsulfid annimmt, abschätzt.

Bestimmung der Sulfide.

1. In Wasser lösliche normale Sulfide und Hydrosulfide.

A. Durch Wägung.

1633. I. **Durch directe Oxydation.** Wie in allen analogen Fällen, bewirkt man die Oxydation auf nassem oder auf trocknem Wege.

a. Nasser Weg. Die besten Oxydationsmittel sind Chlor, Brom und ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd.

[1]) Eliasberg: l. cit.

[2]) Siehe hierüber die Specialwerke von Bunsen, Winkler u. A.

[3]) Ludwig: *Ann.* **162** (1872), 55.

Welches Mittel man auch wählen mag, stets führt man das Verfahren in der Weise aus, dass man nach beendeter Oxydation den Ueberschuss durch Kochen austreibt, dann ansäuert und das entstandene Sulfat durch Baryumchlorid bestimmt.

b. Trockner Weg. Man schmilzt die Substanz in einem Platintiegel mit einem Alkalicarbonat und Kalium-Nitrat oder -Chlorat oder -Perchlorat, oder in einem Eisen-, Nickel- oder besser Silbertiegel mit einem Alkalihydrat und einem der soeben angeführten Oxydationsmittel oder mit Natriumsuperoxyd.

In beiden Fällen nimmt man mit Wasser auf, filtrirt, wenn es nöthig ist, säuert an und bestimmt das Sulfat.

— Für die Alkalisulfide ist der nasse Weg entschieden bequemer als der trockne.

1634. II. **Durch Fällung und Oxydation.** Man verfährt wie bei der entsprechenden Bestimmung des Schwefelwasserstoffs (§ 1615), d. h. man fällt das Sulfid durch Silbernitrat oder besser Mercuricyanid in geringem Ueberschuss, säuert leicht mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure[1]) an, und bestimmt schliesslich den Schwefel durch Oxydation oder das reducirte Silber.

1635. III. **Durch Freimachen des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff.** Man bringt die Substanz mit etwas Wasser in einen Kolben (z. B. einen Fractionirkolben), welcher mit einem Ableitungsrohre und einem Hahntrichter oder einer sonstigen Vorrichtung, um nach Belieben Säure hinzutreten zu lassen, versehen ist.

Das Ableitungsrohr steht zum Auffangen des sich entwickelnden Schwefelwasserstoffes mit einer Vorlage, deren Art und Form man je nach der Natur des Absorptionsmittels wählen kann, in Verbindung.

Ist Alles hergerichtet, so lässt man in den Kolben verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure in kleinen Portionen einfliessen, so dass eine nicht zu heftige Gasentwickelung stattfindet.

Ist die Zersetzung beendet, so erhitzt man bis beinahe zum Sieden und verdrängt den im Kolben und in der Flüssigkeit zurückgehaltenen Schwefelwasserstoff durch einen Strom von Wasserstoff oder Kohlensäure. Am einfachsten und besten lässt man zu dem Zwecke eine Lösung von Kaliumbicarbonat in den Kolben fliessen; die freie Säure in der Flüssigkeit veranlasst eine Entwickelung von Kohlensäure, welche den gelöst gebliebenen Schwefelwasserstoff austreibt.

Bestimmt man den Schwefelwasserstoff durch Absorption in tarirten Röhren (§ 1622), so muss man die Kohlensäure oder den Wasserstoff wieder durch einen Luftstrom verdrängen, um die Röhren in denselben Zustand zu versetzen, welchen sie beim Tariren hatten[2]).

---

[1]) Hatte man Silbernitrat angewandt, so ist Salzsäure ausgeschlossen.

[2]) Siehe die Fussnote 2 zu § 1365.

Man hat oft vorgeschlagen, bevor man die Säure auf das Sulfid einwirken lässt, die Luft aus dem Apparate durch einen Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom zu verdrängen, um zu vermeiden, dass Schwefelwasserstoff bei Berührung mit der Luft unter Ausscheidung von Schwefel, welcher der Bestimmung entzogen würde, zersetzt wird.

Wir halten diese Vorsicht nicht für nöthig, weil der Schwefelwasserstoff durch die Luft nur sehr langsam zersetzt wird, ausser wenn die Substanz Eisen enthält[1]), z. B. schwefelhaltiges Roheisen.

Wenn das zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs gewählte Verfahren erfordert, dass dieser getrocknet wird, so setzt man auf den Entwickelungskolben einen Kühler, um die grösste Menge Wasserdampf zu condensiren, bevor das entwickelte Gas in die eigentlichen Trocknungsröhren gelangt. Recht empfehlenswerth ist ein Thörner'scher Kolben[2]), d. h. ein Kolben, dessen langer und enger Hals von einem Mantel umgeben ist, in welchem kaltes Wasser circulirt.

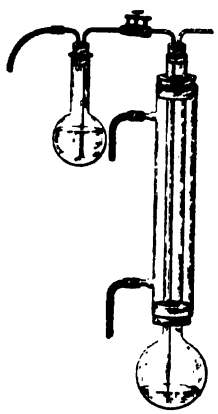


Fig. 215.

Folgende Anordnung eines Apparates für die auszuführende Bestimmung erachten wir, unter vielen anderen, für besonders praktisch und einfach (Fig. 215). Ein Thörner'scher Kolben von ungefähr 200 cc Fassungsraum ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen mit zwei dünnen Röhren versehen: die eine, welche dicht unter dem Stopfen abschneidet, dient zum Ableiten des Gases; die andere taucht bis fast auf den Boden, ist hier ausgezogen und leicht nach oben gebogen, damit in dieselbe keine Gasblasen eindringen können. Diese letztere Röhre steht durch einen mit einem Schrauben-Quetschhahn versehenen kurzen Gummischlauch mit einem kleinen, 40—50 cc fassenden und, wie die Abbildung angiebt, montirten Kolben[3]) in Verbindung, welcher die verdünnte Säure enthält; das freie Rohr dieses Kolbens trägt einen Kautschukschlauch mit einem (auf der Figur nicht abgebildeten) gewöhnlichen Quetschhahn.

Zu der Bestimmung benutzt man diesen Apparat in folgender Weise. Das Sulfid bringt man durch einen Trichter mit langer, bis in den Bauch reichender Tülle in den ersten (Thörner'schen) Kolben und reinigt die Tülle mit etwas Wasser. Bevor man den zweiten Kolben ansetzt, leitet man, wenn man es für nöthig erachtet, in den ersten Kolben einen Strom von Kohlensäure. Ist der Apparat zusammengestellt und die Vorlage mit dem Ableitungsrohre verbunden, so ruft man in dem kleinen

[1]) Siehe hierüber bei der entsprechenden Bestimmung der unlöslichen Sulfide (§ 1647). Hier ist der Fall kaum zu berücksichtigen.

[2]) *Z. angew. Ch.* **1888**, 487.

[3]) Bequemer noch ist ein kleiner Destillationskolben (siehe Fig. 161, Bd. I, S. 331).

Kolben einen geringen Druck hervor, indem man durch das Kautschukrohr Luft einbläst und es dann mit dem Quetschhahn verschliesst. Oeffnet man nun den Schrauben-Quetschhahn an dem verbindenden Kautschukröhrchen, so kann man nach Belieben Säure in die Sulfidlösung überfliessen lassen; diese Operation kann man, so oft es nöthig ist, wiederholen, ohne jedoch blasen zu müssen, da das lange Rohr als Heber wirkt.

Sobald das Sulfid vollständig zersetzt ist, nimmt man den kleinen Säurekolben fort und ersetzt ihn durch einen in gleicher Weise hergerichteten, welcher jedoch eine Lösung von Kaliumbicarbonat enthält; von dieser lässt man nun allmählich eine genügende Menge in die saure Flüssigkeit im Entwickelungskolben übertreten und verdrängt durch die frei werdende Kohlensäure den noch vorhandenen Schwefelwasserstoff.

Soll auf den Kohlensäurestrom ein Luftstrom folgen, so erzeugt man diesen durch Ansaugen, nachdem der Bicarbonatkolben entfernt ist.

B. Durch Titrimetrie.

1636. I. **Durch Jod, direct.** Die Sulfidlösung wird mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser so weit verdünnt, dass sie höchstens 0,04 % Schwefel enthält; nach Ansäuern mit Salzsäure wird der Schwefelwasserstoff durch eine Jodlösung titrirt (§ 1617).

Will man eine concentrirtere Sulfidlösung durch Jod titriren, so lässt man dieselbe in ein abgemessenes und genügend angesäuertes Volumen der titrirten Jodlösung fliessen und titrirt das überschüssige Jod durch Natriumhyposulfit zurück.

Es ist durchaus unzulässig, das Jod in die nicht angesäuerte Sulfidlösung fliessen zu lassen und etwa dann erst anzusäuern, um einen Jodüberschuss durch Hyposulfit zurückzutitriren. Die alkalisch reagirende Sulfidlösung würde einen Theil des Jods in Hypojodit überführen und dieses wieder einen Theil des noch unzersetzten Sulfides zu Sulfat oxydiren, wodurch eine einheitliche Reaction natürlich unmöglich gemacht würde[1]) (vergl. § 1416, S. 292).

1637. II. **Durch Kaliumarsenit.** Man verfährt genau wie bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch dasselbe Reagens (§ 1618).

1638. III. **Durch Silbernitrat.** In Abwesenheit von Chloriden, Cyaniden etc. kann man die löslichen Sulfide bestimmen, indem man sie mit einer abgemessenen Menge einer titrirten Lösung von Silbernitrat behandelt und, nach Entfernung des Silbersulfides, den Silberüberschuss durch Sulfocyanid zurücktitrirt (§ 1619).

In Gegenwart von Chloriden und anderen Salzen, welche durch eine ammoniakalische Silbernitratlösung nicht gefällt werden, kann man die Sulfide bestimmen, indem man zu ihrer Lösung eine titrirte ammoniakalische Silbernitratlösung fliessen lässt, bis kein Niederschlag mehr entsteht[2]).

[1]) G. Topf: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 278.
[2]) H. Lestelle: *C. r.* **55** (1862), 739.

1639. ***Varianten.*** **Durch Freimachen des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff.** Es bedarf nur einer kurzen Erwähnung, dass die letztgenannten Verfahren auch in der Art angewandt werden können, dass man aus den Sulfiden den Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff frei macht (§ 1635) und diesen bestimmt.

1639a. IV. **Durch Kaliumpermanganat.** Man lässt auf das zu bestimmende Sulfid Ferrisulfat im Ueberschuss einwirken, säuert mit Schwefelsäure an und bestimmt das entstandene Ferrosulfat durch Kaliumpermanganat (vergl. § 1620a).

C. Durch Colorimetrie.

1640. I. **Durch Cadmiumacetat.** Wiborgh[1]) hat für die schnelle Bestimmung des Schwefels im Handelseisen ein Verfahren vorgeschlagen, welches, wie viele andere, auf Ueberführen des Schwefels in Schwefelwasserstoff durch Einwirkung verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure beruht (siehe § 1647). Es bedarf keiner Erläuterung, dass das Verfahren sowohl auf Sulfide, welche in Wasser löslich sind, als auch auf solche, welche darin unlöslich sind, aber durch Säuren zersetzt werden, angewandt werden kann.

Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird gezwungen, durch ein feuchtes Stück Baumwollenstoff von bestimmter Oberfläche, welches mit Cadmiumacetat getränkt ist, seinen Ausweg zu nehmen; je grösser die Menge des Schwefelwasserstoffes ist, um so intensiver wird der Baumwollenstoff durch das sich bildende Cadmiumsulfid gefärbt, und nach der Intensität der Färbung lässt sich die Menge des Schwefelwasserstoffes, welcher das Baumwollenzeug passirt hat, schätzen.

Der zu benutzende Apparat besteht aus einem Erlenmeyer-Kolben von 250—300 cc Inhalt, welcher seitlich mit einem Hahntrichter zum Eingiessen der Säure versehen ist und auf dem Halse ein cylindrisch-konisches, breites, oben umgebogenes Rohrstück trägt. Der obere Rand dieses letzteren muss ziemlich dick und abgeschliffen sein, so dass er eine ebene, kreisförmige Oberfläche von einigen Millimetern Breite und 58—60 mm Durchmesser bildet. Der obere, cylindrische Theil, welcher ebenfalls diesen Durchmesser hat, ist etwa 15 cm lang; der untere, trichterförmige Theil sitzt mittels eines Stopfens oder besser eines Schliffes auf dem Kolbenhalse auf. Ueber den Rand zieht man einen Kautschukring von 55 mm innerem Durchmesser, darüber legt man eine runde Scheibe des mit Cadmiumacetat getränkten Baumwollstoffes und befestigt diese durch Ueberziehen eines zweiten, dem ersten gleichen Kautschukringes; das Ganze wird an der Umbiegung des Rohrstückes durch einen Holzring und Klammern, welche Ring und Umbiegung umfassen, festgehalten.

Die Baumwollstoff-Scheiben werden präparirt, indem man sie in

[1]) *St. u. E.* **6** (1886), 230.

eine Lösung von 5 gr Cadmiumacetat in 100 cc Wasser taucht, bis sie durch und durch imprägnirt sind; man breitet sie dann auf reiner Leinewand zum Trocknen aus und hebt sie in einem gut verschlossenen Kästchen auf.

Um die Bestimmung auszuführen, füllt man in den Kolben etwas Wasser, welches zum Sieden erhitzt wird; dann bringt man die Substanz hinzu und setzt das Rohrstück auf; ist der Baumwollstoff durch die Wasserdämpfe gut angefeuchtet, so lässt man durch den Hahntrichter die verdünnte Schwefelsäure zufliessen.

Nach vollständiger Zersetzung des Sulfides setzt man das Kochen noch 8—10 Minuten fort, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben und mit dem Baumwollstoffe in Berührung zu bringen; dann nimmt man den Apparat aus einander, breitet die Scheibe auf Filtrirpapier aus und vergleicht die Färbung mit den Färbungen auf Scheiben, welche man bei gleicher Behandlung mit bekannten Mengen von Sulfid bez. Schwefelwasserstoff erhalten hat, oder mit einer chromolithographirten Scala, welche im Handel käuflich ist.

1641. II. **Durch Silberblech**[1]). Auch dieses Verfahren findet vorzugsweise bei der Bestimmung des Schwefels in unlöslichen Sulfiden, namentlich im Roheisen, Anwendung, ist aber natürlich auch bei löslichen Sulfiden anwendbar, wie das vorige. Es beruht auf der Färbung, welche ein Silberblech, aus einer Legirung von Silber (75 %) und Kupfer (25 %) hergestellt, annimmt, wenn man es während einer bestimmten Zeit in einer Flasche der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, welcher aus dem Sulfide durch verdünnte Schwefelsäure frei gemacht wird, aussetzt.

2. In Wasser lösliche Polysulfide.

1642. Man kann in diesen Verbindungen unterscheiden: 1. den gesammten Schwefel, 2. den Schwefel, welchen wir den disponiblen Schwefel genannt haben (§ 1611, Bemerkung), und 3. den Schwefel, welchen man, mangels eines sonstigen kurzen Ausdruckes, als normalen Schwefel bezeichnen könnte und welcher dem normalen Sulfide entspricht.

Der gesammte Schwefel entspricht offenbar der Summe des disponiblen und des normalen Schwefels.

Der gesammte Schwefel kann nur durch Oxydation bestimmt werden. Man oxydirt entweder direct, wie bei den normalen Sulfiden (§ 1633), und zwar am besten auf nassem Wege (in diesem Falle ist ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd besonders zu empfehlen), oder nach vorhergegangener Fällung (§ 1634): der Niederschlag ist in diesem Falle ein Gemisch von Sulfid und Schwefel.

Der normale Schwefel allein wird in Form von Schwefelwasserstoff frei, wenn man ein Polysulfid mit einer Säure behandelt; man bestimmt ihn

[1]) Eggertz: *Dingl.* **164** (1862), 186.

also nach dem Entwickelungs-Verfahren entweder gewichtsanalytisch (§ 1635) oder titrimetrisch (§ 1639).

Den Gehalt an disponiblem Schwefel erhält man am leichtesten aus der Differenz, nachdem man einerseits den gesammten, andererseits den normalen Schwefel bestimmt hat; man kann ihn aber auch direct erhalten, indem man die Substanz bei Siedehitze mit Salzsäure behandelt und den gefällten Schwefel auf einem gewogenen Filter sammelt.

3. In Wasser unlösliche Sulfide[1]).

A. Durch Wägung.

1643. I. **Durch directe Oxydation. Nasser Weg.** Das fein gepulverte Sulfid wird in einen Kolben gebracht, auf welchen ein kleiner Trichter gesetzt ist (Fig. 216); durch diesen giesst man rauchende Salpetersäure hinzu. Gewöhnlich tritt sogleich eine sehr lebhafte Reaction ein; zeigt sie sich nicht, so ruft man sie durch mässiges Erwärmen hervor. Sobald die mehr oder weniger stürmische Entwickelung nitroser Dämpfe aufgehört hat, erhitzt man den Kolben auf einem Wasserbade, bis das Sulfid vollständig gelöst ist. Es kommt vor, besonders wenn man zu stark und mit zu schwacher Säure erwärmt, dass sich ausgeschiedener Schwefel zu Tröpfchen vereinigt (siehe § 1600); in dieser Form entzieht er sich fast vollständig der Oxydation. Tritt dieser Fall ein, so lässt man die Flüssigkeit erkalten, hebt mit einer Pincette mit Platinspitzen oder einem kleinen Glaslöffel oder in anderer geeigneter Weise die Schwefelkügelchen heraus, spritzt sie mit destillirtem Wasser ab, lässt sie auf Filtrirpapier abtropfen, trocknet sie im Exsiccator und wägt sie für sich. Man überzeugt sich, dass dieser Schwefel rein ist, indem man ihn in einem kleinen Porzellantiegel verbrennt; hinterlässt er einen Rückstand, so bestimmt man dessen Gewicht und berücksichtigt dieses bei der Berechnung.

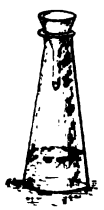


Fig. 216.

Die Nitratlösung wird in eine Schale übergespült und unter Zusatz von Salzsäure beinahe zur Trockne gedampft, um den Säureüberschuss zu entfernen und den grössten Theil der Nitrate, welche der Sulfatbestimmung hinderlich sind, zu zerstören. Man erwärmt nun schwach mit einigen Tropfen Salzsäure, fügt Wasser hinzu, filtrirt erforderlichen Falles[2]) und bestimmt das gebildete Sulfat.

— Zur Oxydation der Sulfide kann man auch Königswasser benutzen. Man bedient sich, wie vorher, eines Kolbens und giesst auf das Sulfid zunächst concentrirte Salpetersäure (1,35—1,4 sp. G.) und dann rauchende Salzsäure (1,19 sp. G.). Würde man letztere zuerst zugiessen,

---

[1]) Siehe die Arbeit von H. Pellet: *R. univ. d. M.* [3] **52** (1900), 121.

[2]) Ueber den Fall, dass Blei vorhanden ist, vergl. § 1661.

so würde man bei einigen Sulfiden Gefahr laufen, dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt und daher ein Verlust entsteht. Im Uebrigen verfährt man weiter, wie bei der Anwendung der rauchenden Salpetersäure.

— Man kann die Oxydation ferner durch bromirte Salzsäure oder Salpetersäure[1]) oder durch eine dieser Säuren und Kaliumchlorat bewirken.

— Die Oxydation durch Brom und Wasser in einem zugeschmolzenen Rohre ist für schwer angreifbare Sulfide empfehlenswerth.

Ein Rohr aus starkem Glase mit 12—15 mm innerem Durchmesser ist an einem Ende rund zugeschmolzen (Fig. 217); in dasselbe bringt man das Sulfid und spült die Wände mit Wasser ab; dann zieht man das andere Rohrende aus (Fig. 218), giesst mittels eines ausgezogenen Trichters Brom hinzu und schmilzt endlich das Rohr zu (Fig. 219). Ist das Rohr erkaltet, so schüttelt man, um das Wasser mit Brom zu sättigen und das Sulfid in Suspension zu bringen, um und erwärmt im Wasserbade oder in einem besonderen Ofen unter Anwendung aller Vorsicht, damit im Falle einer Explosion kein Unglück geschieht.

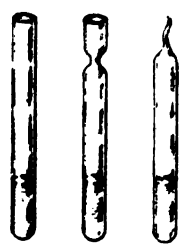


Fig. 217. 218. 219.

Bei diesem Verfahren kann man das Wasser auch durch Salzsäure ersetzen.

— Die Metallsulfide, speciell diejenigen der Metalle der Arsengruppe, können auch in folgender Weise oxydirt werden: Man behandelt sie in der Wärme mit der Lösung eines Alkalihydrates und leitet längere Zeit einen Strom von Chlorgas ein. Nach beendeter Oxydation filtrirt man, um die entstandenen Metalloxyde zu entfernen; zu dem Filtrate setzt man Salzsäure und erwärmt bis zur Zersetzung des am Anfange entstandenen Chlorates[2]).

1644. II. **Durch directe Oxydation. Trockner Weg.** Man mischt das Sulfat mit 6—10 Theilen eines Flussmittels, welches, je nach der grösseren oder geringeren Oxydirbarkeit der Substanz, aus 4—8 Theilen Kalium-Nitrat, -Chlorat oder -Perchlorat auf 10 Theile wasserfreies Natrium- oder Natrium-Kalium-Carbonat zusammengesetzt ist.

Die Reaction ist mit den Chlorverbindungen heftiger als mit dem Nitrat[3]). Bei sehr leicht oxydirbaren Sulfiden, z. B. bei denjenigen des Antimons, muss man die Reaction so wie so durch Zusatz von ziemlich viel Natriumchlorid abschwächen.

Die Mischung wird in einem Porzellantiegel allmählich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt[4]). Nach dem Erkalten behandelt man die ge-

[1]) De Koninck: *Bull. Ac. roy. d. Sc. de Belgique* [2] **32** (1871), Nr. 11.

[2]) Oxydation durch Chlorkalk ist von Lindemann und Motteu vorgeschlagen (*Bull. Ac. roy. d. Sc. de Belgique* [3] **23** (1892), 827.

[3]) *Ann.* **106** (1858), 128.

[4]) Siehe Fussnote 1 zu § 1598.

schmolzene Masse mit siedendem Wasser, filtrirt, dampft das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss zur Trockne, um die aus dem Tiegel oder aus der Substanz selbst stammende Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtrirt erforderlichen Falles wiederum und bestimmt in diesem Filtrate das Sulfat (§ 1703).

Nach Hempel kann man auch durch Schmelzen des Sulfides mit einem Gemische von Natriumcarbonat und Natriumsuperoxyd in einem Silber- oder Eisentiegel den Schwefel in Sulfat überführen (vergl. § 1599).

1645. III. **Durch Chlor.** Man bringt die fein gepulverte Substanz in die Kugel eines Rohres aus schwer schmelzbarem Glase (Fig. 220) oder besser in einem Porzellanschiffchen in ein derart hergerichtetes Rohr, wie Fig. 221 es darstellt. Bei der einen wie bei der anderen Vorrichtung ist das rechtwinklig umgebogene Rohrende an einer einfachen oder doppelten Vorlage befestigt, welche Wasser oder besser eine Lösung von Alkalihydrat enthält. Das andere Rohrende steht mit einem Apparate in Verbindung, welcher einen leicht zu regulirenden Strom von trocknem Chlorgas liefert[1]).

Fig. 220.

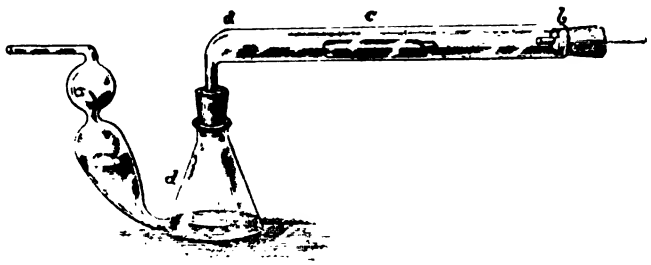


Fig. 221.

Man leitet nun das Chlor einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur durch den Apparat und erhitzt, wenn dieser mit dem Gase angefüllt ist, langsam, ohne den Strom zu unterbrechen. Der Schwefel wird in das Chlorid SCl_2 übergeführt, welches in die Vorlage übergetrieben und hier unter der Einwirkung des Chlorüberschusses in Schwefelsäure oder Sulfat umgewandelt wird:

$$SCl_2 + 2\,Cl_2 + 4\,H_2O = H_2SO_4 + 6\,HCl.$$

Man muss darauf achten, dass der horizontale Theil des Rohres zwischen der Kugel oder dem Schiffchen und der Umbiegung erhitzt wird, damit sich hier keine der verflüchtigten Chloride ablagern.

Ist das Sulfid zersetzt, so schneidet man das Rohr an der Krümmung ab und setzt, ohne das anhängende Rohrstück abzunehmen, die Vorlage

[1]) De Koninck: *Z. angew. Ch.* **1888,** 507; *R. univ. d. M.* [3] **5** (1889), 308.

auf ein Wasserbad; die Wasserdämpfe, welche sich in dem Rohrstücke verdichten, lösen die Metallchloride, welche sich hier gewöhnlich angesetzt haben. Statt dessen kann man auch, wenn man ein gerades Rohr mit Schiffchen angewandt hat, dieses herausziehen, einen Luftstrom, welchen man, indem man ihn durch fast siedendes Wasser leitet, mit Wasserdämpfen beladen hat, durch das heisse Rohr treiben und in dieser Weise die verdichteten Chloride abspülen.

An Stelle des Chlors ist von A. Brand[1]) das Brom vorgeschlagen, und zwar in Form sog. Bromstangen. Dieselben sind cylindrische Körper aus Kieselguhr, welche mit Zusatz von etwas Kalk oder Alkalihydrat zusammengefrittet und mit Brom getränkt sind. Sie nehmen von diesem Elemente grosse Mengen mechanisch auf und geben sie beim Erwärmen mit Leichtigkeit wieder ab; sie bilden daher eine leicht zu handhabende Quelle eines energischen Oxydationsmittels, welches angenehmer als Chlor anzuwenden ist, weil man es jederzeit in Wirksamkeit treten lassen kann, ohne dass ein besonderer Apparat zu seiner Darstellung erforderlich ist. Man benutzt bei seiner Anwendung den in Fig. 221 dargestellten oder einen ähnlichen Apparat. Das Schiffchen mit der Substanz schiebt man bis nahe an die Biegung des Rohres, legt in den anderen Theil des Rohres eine Anzahl Bromstangen und verschliesst das Rohr[2]). Man erwärmt nun allmählich, am geschlossenen Rohrende beginnend, die Bromstangen, um die Luft durch Bromdampf zu verdrängen, und wenn das geschehen ist, auch das Schiffchen mit der Substanz. Im Weiteren unterscheidet sich das Verfahren nicht von demjenigen mit Chlor.

Endlich sei noch erwähnt, dass Brom mit Dämpfen von Salpetersäure als energisches Oxydationsmittel empfohlen ist[3]).

Wir machen schliesslich darauf aufmerksam, dass bei Anwendung eines der angegebenen Oxydationsmittel zu allen Verschlüssen und Verbindungsstücken kein Kautschuk, sondern nur Kork benutzt werden darf, weil jener Schwefel enthält.

1646. IV. **Durch Röstung**[4]). Man erhitzt das fein gepulverte Sulfid in einem Sauerstoffstrome; weitaus der grösste Theil des Sulfid-Schwefels wird in Schwefeldioxyd übergeführt; gewöhnlich bildet sich aber gleichzeitig auch etwas Schwefelsäure, welche durch das Metall des Sulfides zurückgehalten wird oder sich im Rohre condensirt.

Man kann zu diesem Versuche einen gleichen Apparat wie zum

[1]) *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 222.

[2]) Als gutes Verschlussmittel empfiehlt der Autor steif angerührten Gipsbrei, welchen man auf eine Länge von etwa 2 cm in das Rohr bringt, darauf setzt man einen gut schliessenden Kork.

[3]) Jannasch: *J. prakt. Ch.* [N. F.] **40** (1889), 230.

[4]) Sauer: *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 32 u. 178; Muck: das. **14** (1875), 16; Zulkowski: *Dingl.* **241** (1881), 52; Welch: *Ch. Ind.* **10** (1887), 51; Jannasch: *Ch.-Z.* **14** (1890), 669; *J. prakt. Ch.* [N. F.] **40** (1889), 233 u. **41** (1890), 566.

Aufschlusse durch Chlor benutzen, besonders aber das Rohr mit dem Schiffchen, weil man in diesem das Sulfid gut ausbreiten kann.

Das Schwefeldioxyd fängt man in Bromwasser oder in ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd oder einem ähnlich wirkenden Oxydationsmittel auf (siehe § 1680).

Nach beendeter Röstung zieht man das Schiffchen heraus, spült, um die etwa condensirten kleinen Mengen Schwefelsäure zu gewinnen, das Rohr mit Wasser aus und vereinigt das Waschwasser mit dem Inhalte der Vorlage, um die gesammte Schwefelsäure zu bestimmen.

Den Inhalt des Schiffchens löst man in Salzsäure und bestimmt den eventuell von den Metallen als Sulfat zurückgehaltenen Schwefel[1]).

1647. V. **Durch Entwickelung von Schwefelwasserstoff.** Wenn das Sulfid von Salzsäure oder Schwefelsäure mittlerer Concentration leicht und vollständig zersetzt wird, so kann man für die Bestimmung des Schwefels vortheilhaft das Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in löslichen Sulfiden (§ 1635) anwenden.

Häufig wird nach diesem Verfahren der Schwefel im Roheisen und im Eisen überhaupt bestimmt. In diesem Falle erfordert das Verfahren einige Vorsichtsmaassregeln.

In manchen Roheisensorten wird die Schwefelverbindung durch mässig verdünnte Salzsäure nur schwierig und nicht vollständig unter Entbindung von Schwefelwasserstoff zersetzt[2]); es wird behauptet, dass concentrirte Salzsäure (1,19 sp. G.) stets vollständig wirkt. Ferner kann das Ferrosalz, welches sich anfangs bildet, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft leicht in Ferrisalz übergeführt werden, welches den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zersetzen würde. De Koninck[3]) hat, um diesem Uebelstande vorzubeugen, vorgeschlagen, der Salzsäure etwas Stannochlorid zuzusetzen, um das Eisen im Ferro-Zustande zu erhalten.

Nach Treadwell[4]) wird in Kiesen und ähnlichen durch Salzsäure nicht angreifbaren Sulfiden und selbst in Substanzen, welche freien Schwefel enthalten, der Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt, wenn man die Substanz mit gepulvertem Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt.

Vielleicht würde bei einem derartigen Verfahren die Salzsäure mit Vortheil durch Bromwasserstoffsäure ersetzt werden können, deren zerlegende Einwirkung auf Sulfide wir bereits hervorgehoben haben.

— Wir glauben an dieser Stelle noch das Verfahren, welches in Creusot zur Bestimmung des Schwefels im Handelseisen benutzt wird[5]), anführen zu müssen. Es besteht darin, dass man über das auf

[1]) Wir erwähnen auch hier das Eschka'sche Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen (*Z. anal. Ch.* **13** (1874), 344) und seine Modification von Hundeshagen (*Ch.-Z.* **16** (1892), 1070 u. **17** (1893), 454).

[2]) C. Meineke: *Z. angew. Ch.* **1888**, 376.

[3]) *Ch.-Z.* **19** (1895), 502.

[4]) *B.* **25** (1892), 2377.

[5]) A. Rollet: *Dosage du soufre dans les produits de la métallurgie du fer, dans les minerais et dans les combustibles* (Creusot 1897).

lebhafte Rothgluth erhitzte Product einen Strom von Wasserstoff gemischt mit Kohlensäure (etwa 3 Vol. H_2 und 1 Vol. CO_2) streichen lässt; unter diesen Umständen giebt der Schwefel Schwefelwasserstoff.

1647a. VI. **Durch Ferrichlorid oder Cuprichlorid.** Wir erwähnen hier ein Verfahren, welches besonders zur Bestimmung des Schwefels in Eisensorten Anwendung gefunden hat. Es beruht darauf, die grosse Menge metallischen Eisens durch eins der genannten Chloride zu eliminiren, den Schwefel, welcher vollständig im Rückstande bleibt, in Schwefelsäure umzuwandeln und diese als Baryumsulfat zu fällen.

Gintl[1]), von welchem das Verfahren herrührt, benutzte Ferrichlorid. Weil dieses Salz in schwach sauren Lösungen zur Ausscheidung von basischen Salzen Veranlassung giebt, ersetzte Meineke[2]) dasselbe durch Cuprichlorid. Die Einwirkung desselben auf schwefelhaltiges Eisen, welche in mehreren Phasen stattfindet, lässt sich durch folgende Reactionsformeln veranschaulichen:

$$x\,Fe + FeS + (x+1)\,CuCl_2 = (x+1)\,FeCl_2 + x\,Cu + CuS,$$
$$x\,Cu + x\,CuCl_2 = 2x\,CuCl,$$
$$CuS + CuCl_2 = 2\,CuCl + S.$$

Das entstandene Cuprochlorid wird durch einen Zusatz von Salzsäure in Lösung gebracht. Der schwarze Rückstand, welcher den Schwefel in elementarem Zustande in sehr feiner Vertheilung enthält, wird auf einem Asbestfilter mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, und mit Königswasser oder einem anderen energischen Oxydationsmittel behandelt; nachdem wieder filtrirt ist, wird in der durch Kohlenstoffverbindungen oft braun gefärbten Lösung die Schwefelsäure durch Baryumchlorid gefällt[3]).

B. Durch Titrimetrie.

1648. I. **Durch Freimachen des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff.** Man verfährt in der gleichen Weise, wie wir bei der Bestimmung der löslichen Sulfide durch dasselbe Mittel angegeben haben (§ 1639).

Dieses Verfahren ist nicht allgemein, sondern nur auf solche Metallsulfide anwendbar, welche durch Salzsäure oder Schwefelsäure mittlerer Concentration leicht und vollständig zerlegbar sind, also z. B. auf Ferrosulfid und Antimonsulfid und die auf nassem Wege dargestellten Sulfide des Mangans und Zinks. Für das Bleisulfid wird die Reaction durch Zugabe eines Stückes Zink, welches das Blei des Bleichlorides fällt, erleichtert[4]).

[1]) *Z. anal. Ch.* **7** (1868), 427.

[2]) *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 280; *Z. angew. Ch.* **1888**, 376.

[3]) Meineke hat auch versucht, den Schwefel aus dem Rückstande mit Schwefelkohlenstoff und nach Abrauchen des Lösungsmittels in elementarem Zustande zu bestimmen. Die Resultate fielen immer etwas zu niedrig aus. (Nicht veröffentlicht.)

[4]) F. Weil: *C. r.* **102** (1886), 1487.

1648 a. II. **Durch Kaliumpermanganat**[1]). Viele Metallsulfide, auch solche, welche von Säuren nicht oder nur schwierig gelöst werden, werden durch Ferrisulfat entsprechend der Formel

$$M''S + Fe_2(SO_4)_3 = M''SO_4 + Fe_2(SO_4)_2 + S$$

zersetzt. Bestimmt man nun titrimetrisch das entstandene Ferrosulfat durch Kaliumpermanganat, so kann man aus diesem Ergebniss das zu bestimmende Sulfid berechnen (vergl. § 1620 a). Das Verfahren ist besonders zur Bestimmung der durch Fällung erhaltenen Sulfide des Zinks, Cadmiums, Bleis und Antimons empfohlen worden.

1649. III. **Durch Alkalimetrie**[2]). Das Verfahren ist nur für technische Analysen zu empfehlen; anwendbar ist es zur Bestimmung des Schwefels in den Sulfiden des Eisens und Kupfers (Kiese, besonders geröstete Kiese). Es besteht im Wesentlichen darin, dass man die sehr fein gepulverte Substanz mit einer Menge von Natrium-Carbonat oder lieber -Bicarbonat, deren alkalischer Werth genau bekannt ist, unter solchen Umständen erhitzt, dass durch den Einfluss der Luft[3]) oder eines neutralen Oxydationsmittels (Cuprioxyd, Kaliumchlorat) der Schwefel vollständig in Alkalisulfat übergeführt wird:

$$Fe_2S_2 + 3\,KClO_3 + 2\,Na_2CO_3 = 2\,Na_2SO_4 + Fe_2O_3 + 3\,KCl + 2\,CO_2,$$

oder:

$$4\,FeS + 8\,NaHCO_3 + 9\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 4\,Na_2SO_4 + 8\,CO_2 + 4\,H_2O.$$

Wie die Formeln ergeben, werden ein Molekül neutrales Carbonat bez. zwei Moleküle Bicarbonat durch ein Atom Schwefel so zu sagen neutralisirt. Nimmt man die Masse mit Wasser auf und bestimmt das überschüssige Alkalicarbonat alkalimetrisch, so erhält man durch Differenz das Gewicht des durch Schwefel neutralisirten Alkalicarbonates, aus welchem man den Gehalt an Schwefel berechnen kann.

C. Durch Colorimetrie.

1649 a. Man verfährt in der gleichen Weise, wie in §§ 1640 bez. 1641 angegeben wurde.

Scheidungsverfahren.

Schwefelwasserstoff in Lösung.

1650. Liegt der Schwefelwasserstoff in einer Lösung vor, so bestimmt man ihn in einer Probe nach einem der angegebenen Verfahren; die ihn begleitenden Stoffe werden, je nach dem gewählten Verfahren, in derselben oder in einer besonderen Probe, nöthigen Falls nach Entfernung des

---

[1]) Mohr-Classen: *Lehrb. d. Titrirmeth.*, 7. Aufl. (1896), S. 260; J. Hanus: *Z. anorg. Ch.* **17** (1898), 111.

[2]) Pelouze: *C. r.* **53** (1861), 685; Kolb: *J. de pharm. et de chim.* [4] **10** (1869), 401.

[3]) Watson: *J. Soc. of chem. Ind.* **7** (1888), 305; Lunge: *Z. angew. Ch.* **1889**, 239.

Schwefelwasserstoffs, bestimmt. Der Schwefelwasserstoff kann entweder durch einfaches Kochen der Flüssigkeit oder durch Einleiten eines Gasstromes (Wasserstoff, Luft oder besser Kohlensäure) oder durch Oxydation mittels Chlor, Brom oder eines Ferrisalzes oder endlich durch Fällen mittels eines Metallsalzes (Blei, Cadmium, Kupfer, Silber, Quecksilber) entfernt werden.

Schwefelwasserstoff in Gasgemischen.

1651. In einem Gasgemische mit Wasserstoff oder Sauerstoff kann der Schwefelwasserstoff nach einem beliebigen Verfahren bestimmt werden. Die anderen Gase werden nach Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Kalihydrat bestimmt.

In einem Gemische mit Chlorwasserstoff kann der Schwefelwasserstoff ebenfalls nach irgend einem der angegebenen Verfahren bestimmt werden; der Chlorwasserstoff wird in der Art bestimmt, dass man erst beide Gase von reinem oder mit Wasserstoffsuperoxyd versetztem Kalihydrat absorbiren lässt, wodurch die Aufgabe zu einer Scheidung eines Alkalisulfides bezw. -Sulfates und eines Alkalichlorides umgestaltet wird.

Lösliches Sulfid und Chlorid.

1652. Vorbemerkungen. Nach R. Fresenius[1]) kann man Sulfide von Chloriden nicht genau in der Weise scheiden, dass man erstere durch ein Metallsalz fällt, weil der Metallsulfid-Niederschlag stets Chlor zurückhält, ausgenommen, wenn die Fällung durch ein Silbersalz in ammoniakalischer Lösung geschieht. Wir wollen noch bemerken, dass, ausser bei dem angegebenen Verfahren der Sulfidfällung, bei keinem Verfahren die Anwesenheit des Chlorides der Sulfidbestimmung hinderlich ist.

1653. I. **Durch neutrales Silbernitrat.** Man fällt Chlorid und Sulfid zusammen durch Silbernitrat, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und wägt ihn. Dann bestimmt man durch Oxydation (§ 1615), am besten mittels Brom, den Schwefel im Niederschlage und erhält das Chlor durch Berechnung.

Natürlich kann man den Schwefel auch nach irgend einem anderen Verfahren in einer besonderen Probe bestimmen. Das Verfahren ist selten anwendbar, weil die zu analysirende Substanz nur ausnahmsweise von anderen Stoffen, welche durch Silbersalze unter den angegebenen Versuchsbedingungen fällbar sind, frei sein wird.

1654. II. **Durch ammoniakalisches Silbernitrat.** Durch ammoniakalisches Silbernitrat wird nur das Sulfid gefällt, weil das Silberchlorid in einem Ammoniak-Ueberschusse löslich ist. In dem gesammelten Silbersulfid-Niederschlag bestimmt man den Schwefel (§§ 1615 u. 1616), während das Chlorid in dem Filtrate durch Ansäuern mit Salpetersäure gefällt und als Silberchlorid bestimmt wird.

[1]) *Anleit. z. quantit. chem. Analyse*, 6. Aufl., I. Bd. (1875), S. 666.

1655. III. **Durch Wasserstoffsuperoxyd.** Das Gemisch von Sulfid und Chlorid wird mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd bis zur vollständigen Umwandlung des Sulfides in Sulfat behandelt (§ 1633) und letzteres alsdann vom Chloride geschieden (§ 1731).

1656. IV. **Durch Ferrisulfat.** Das Sulfid wird in einer besonderen Probe bestimmt. In einer anderen Probe wird zunächst das Sulfid durch Behandeln mit Ferrisulfat und Schwefelsäure zersetzt, darauf der ausgeschiedene Schwefel durch Filtration entfernt und im Filtrate das Chlorid durch Silbernitrat bestimmt.

Sulfid und Hydrat in Lösung.

1657. Da die löslichen Sulfide auf alkalimetrische Lösungen wie Hydrate wirken, so kann man eine Scheidung erreichen, wenn man in einer Probe die Gesammtalkalinität und in einer anderen nach irgend einem Verfahren den Gehalt an Sulfid bestimmt. Eine Berechnung ergiebt die Menge des Hydrates.

Schwefel der löslichen Sulfide und Metalle.

1658. Man bestimmt in einer Probe durch ein geeignetes Verfahren (siehe § 1633) den Schwefel und in einer anderen Probe die Metalle, nachdem die Sulfide durch Abdampfen mit Salzsäure oder lieber Schwefelsäure in Chloride bez. in Sulfate übergeführt sind und der etwa ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt ist.

Sollte die filtrirte Flüssigkeit in Folge kleiner Mengen Schwefel ein milchiges Aussehen haben, so kann man dieses durch etwas Brom zum Verschwinden bringen. Hierbei bilden sich Schwefelsäure und Bromid, so dass man die Metalle nun natürlich in Form von Sulfaten bestimmt.

Unlösliches Sulfid und Fluorid[1]).

1659. Ein solches Gemisch kann in manchen Erzen vorkommen. Man bestimmt das Sulfid, ohne auf das Fluorid, welches nicht stört, Rücksicht zu nehmen. In einer zweiten Probe bestimmt man dann das Fluor nach Schmelzen mit einem kieselsäurehaltigen, alkalischen Oxydationsmittel, welches den Schwefel in Sulfat überführt (§ 1582 ff.).

Das Aufschliessungsverfahren ist für die Bestimmung des Fluors in den Schwefel enthaltenden Mineralien, z. B. den Blenden, deshalb nicht praktisch, weil, wegen ihres schwachen Fluor- und gleichzeitig hohen Schwefel-Gehaltes, die zur Untersuchung nöthige Substanzprobe ziemlich gross sein muss.

Die Fluorbestimmungs-Verfahren, welche auf der Entwickelung von Siliciumfluorid beruhen, sind zwar praktischer, aber nicht sämmtlich

[1]) Siehe E. Prost u. F. Balthasar: *Bull. Assoc. belge des chim.* **13** (1899), 453; E. Prost: *Z. angew. Ch.* **1901**, 292; F. Bullnheimer: *Z. angew. Ch.* **1901**, 101.

direct ohne Modification anwendbar wegen der mit der Einwirkung des Sulfides auf die concentrirte Schwefelsäure verbundenen Bildung von Schwefeldioxyd.

Prost und Balthasar[1]) haben indess bei der Anwendung ihres Verfahrens befriedigende, wenn auch ein wenig zu niedrige Resultate erhalten. Bullnheimer[2]) andererseits hat das Fluor in den Blenden nach dem Fresenius'schen Verfahren (§ 1583) und vornehmlich auch titrimetrisch nach Penfield (§ 1586) bestimmt, indem er dem Gemisch von fluorhaltiger Substanz und Kieselsäure zur Vermeidung der Bildung von Schwefeldioxyd noch Chromsäure-Anhydrid zusetzte. Auf 2,5 gr Blende wendet er 3—5 gr Kieselsäure, 20 gr Chromsäure-Anhydrid und 100 cc concentrirte Schwefelsäure an.

Unlösliches Sulfid und Chlorat.

1660. In einigen leicht entzündlichen Gemischen, so namentlich in den sog. Feuerwerkssätzen, trifft man oft Kaliumchlorat neben Antimonsulfid. Man scheidet beide durch Ausziehen des löslichen Chlorates mit Wasser. In der wässrigen Lösung bestimmt man das Chlorat, während das Sulfid entweder in dem unlöslichen Rückstande oder auch in einer besonderen Probe bestimmt werden kann.

Schwefel der unlöslichen Sulfide und Metalle.

1661. Im Allgemeinen bietet diese Scheidung keine Schwierigkeiten. In der Regel bestimmt man den Schwefel in einer besonderen Probe nach einem Verfahren, welches der Natur der zu untersuchenden Substanz entsprechend zu wählen ist. In den meisten Fällen wählt man Oxydation des Schwefels zu Sulfat auf nassem oder trockenem Wege, so dass die in Rede stehende Scheidung auf eine Scheidung von Schwefelsäure und Metall hinausläuft (vergl. §§ 1732—1735).

Einen besonderen Fall wollen wir aber doch an dieser Stelle erwähnen: es ist der, dass ein Oxydationsverfahren gewählt wird, wenn die Substanz Blei enthält.

Wenn man durch Schmelzung oxydirt (§ 1644), so muss man, nachdem die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt ist, in die Flüssigkeit einen Kohlensäurestrom einleiten, um das unter der Einwirkung des beim Schmelzen entstandenen Alkalioxydes in Lösung gegangene Blei zu fällen.

Bei der Oxydation auf nassem Wege (§ 1643) bildet sich Bleisulfat; dasselbe sammelt man auf einem Filter und behandelt es (sammt Filter in einem Becherglase) mit einer Lösung von Natriumbicarbonat: es bilden sich durch Umsetzung unlösliches Bleicarbonat und lösliches Natriumsulfat (siehe § 948, Nr. 14); das Bleicarbonat wird abfiltrirt und das Filtrat, welches neben dem überschüssigen Natriumbicarbonat das

[1]) L. cit.
[2]) L cit.

Natriumsulfat enthält, wird mit dem ersten, durch Filtration des Bleisulfats erhaltenen, sauren Filtrat vereinigt.

Oxydirt man die keine anderen Sulfide als Bleisulfid enthaltende Substanz durch rauchende Salpetersäure, so werden Blei und Schwefel quantitativ in Bleisulfat übergeführt (siehe § 1612, Nr. 3), welches direct gewogen werden kann.

Eigenschaften der Hyposulfite[1]).

1662. 1. Die Hyposulfite leiten sich von der unbeständigen unterschwefligen Säure, $H_2S_2O_3$, ab, welche bis jetzt noch nicht isolirt worden ist (siehe Nr. 2). Man bezeichnet sie auch mit dem Namen Thioschwefelsäure und ihre Salze demgemäss vielfach als Thiosulfate.

Sie sind an sich farblos und im Allgemeinen in Wasser löslich.

2*. Wenn man ein Hyposulfit mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, so bildet sich unterschweflige Säure. In Folge ihrer Unbeständigkeit zersetzt sie sich schnell[2]), indem sie in Schwefel, welcher sich milchig ausscheidet, Schwefeldioxyd und Wasser zerfällt:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S_2O_3,$$
$$H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O.$$

Wärme begünstigt diese Zersetzung[3]).

3. Baryumchlorid bildet in genügend concentrirten Lösungen der Hyposulfite langsam einen krystallinischen, perlmutterartig glänzenden, weissen Niederschlag von Baryumhyposulfit, welcher in kaltem Wasser wenig löslich ist[4]).

3a. Strontiumnitrat bildet in neutralen, nicht zu concentrirten Lösungen der Hyposulfite keinen Niederschlag[5]) (vergl. § 1674, Nr. 3a).

4*. Silbernitrat in mässigem Ueberschusse ruft in Hyposulfitlösungen einen weissen Niederschlag von Silberhyposulfit hervor:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,AgNO_3 = Ag_2S_2O_3 + 2\,NaNO_3.$$

---

[1]) Wir übergehen in unserer Darstellung die grosse Classe der übrigen Polythionsäuren, weil dieselben, obwohl von grossem theoretischen Interesse, für die praktische Analyse doch nur untergeordnete Bedeutung besitzen. Wir verweisen, abgesehen von anderen Arbeiten, vorzugsweise auf die Abhandlungen von Kessler: Auszug aus der Inaug.-Dissert. „De acidis polythionicis" in *Ann.* **68** (1848), 231, und *Pogg. Ann.* **74** (1848), 279.

[2]) Ueber die Beständigkeit der freien unterschwefligen Säure (Thioschwefelsäure) vergl. Landolt: *B.* **16** (1883), 2958.

[3]) Ueber die Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure siehe W. Vaubel: *B.* **22** (1889), 1686.

[4]) 1 Th. löst sich in 452 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (L. Furminieux: nicht veröffentlichter, 1893 im Laboratorium von Prof. De Koninck ausgeführter Versuch), in 480 Th. Wasser von 18° C. nach Autenrieth und Windaus: *Z. anal. Ch.* **37** (1898), 290.

[5]) Siehe Autenrieth und Windaus: *Z. anal. Ch.* **37** (1898), 290.

Das Silberhyposulfit ist unbeständig und liefert bei Berührung mit Wasser, besonders in der Wärme, schwarzes Silbersulfid und Schwefelsäure (vergl. § 1674, Nr. 4):

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4;$$

in den Lösungen der Alkalihyposulfite, in Ammoniak und in Kaliumcyanid ist das Silberhyposulfit leicht löslich.

5. Unter den gleichen Umständen giebt Bleinitrat oder Bleiacetat einen weissen Niederschlag von Bleihyposulfit, welches bei Einwirkung von Wasser und eines Ueberschusses des Reagens nach längerer Zeit in ein graues Gemisch von Bleisulfid und Bleisulfat zersetzt wird:

$$K_2S_2O_3 + Pb(NO_3)_2 = 2\,KNO_3 + PbS_2O_3,$$
$$PbS_2O_3 + H_2O + Pb(NO_3)_2 = PbS + PbSO_4 + 2\,HNO_3.$$

Das Bleihyposulfit ist beständiger als das Silberhyposulfit; es ist, wie dieses, leicht in einem Ueberschusse von Alkalihyposulfit und, wie die meisten Bleisalze, in Alkalihydraten löslich.

6. Manganochlorid giebt in Hyposulfitlösungen keinen Niederschlag. Ebenso verhält sich Zinksulfat (Unterschieds-Reactionen der Sulfide).

— Die Hyposulfite sind energisch wirkende Reductionsmittel; die folgenden vier Reactionen (Nr. 7—10) führen wir als Beispiele dafür an:

7*. Ferrichlorid färbt ihre neutralen Lösungen vorübergehend violett, was zweifellos von dem gebildeten unbeständigen Ferrihyposulfit herrührt. Nach kurzer Zeit entfärbt sich die Flüssigkeit in Folge der Reduction des Ferrisalzes zu Ferrosalz und trübt sich durch Fällung von Schwefel, wenn Hyposulfit sich im Ueberschuss befindet.

8. Die Hyposulfite geben also mit einem Gemisch von Kalium-Ferriycanid und Ferrichlorid einen blauen Niederschlag.

9. Sie entfärben eine saure Lösung von Kaliumpermanganat.

10*. Sie werden in neutraler Lösung von Jod in Tetrathionate übergeführt:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ;$$

in alkalischer Lösung bildet sich auch Sulfat (siehe Jodometrie). Sie entfärben daher Jodstärke.

Ist die ursprüngliche Lösung neutral, so ist auch die Tetrathionat-Flüssigkeit neutral (vergl. § 1674, Nr. 8).

Das Baryumtetrathionat ist löslich; behandelt man daher eine Lösung von reinem Hyposulfit mit Jod und dann mit Baryumchlorid, so erhält man keinen Niederschlag (vergl. § 1674, Nr. 8).

Jodcyanid, in Jodwasserstoff gelöst, verhält sich gegen Hyposulfite wie Jod; war aber das Jodcyanid in neutraler Kaliumjodidlösung gelöst, so bildet sich neben Tetrathionat auch Sulfat. —

11. Chlor oder Brom, im Ueberschusse angewandt, führen die Hyposulfite bei Gegenwart von Wasser in Sulfate über:

$$Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O + 4\,Br_2 = 2\,NaHSO_4 + 8\,HBr.$$

Ebenso verhält sich Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung.

Hypochlorite, Hypobromite und Hypojodite oxydiren die Hyposulfite ebenfalls zu Sulfaten:

$$Na_2S_2O_3 + 4\,NaJO + H_2O = 2\,NaHSO_4 + 4\,NaJ.$$

12. Natriumnitroprussid färbt die Hyposulfitlösungen nicht (vergl. § 1609, Nr. 7, u. § 1674, Nr. 12).

13*. Mit einem Alkalihydrate und Aluminium behandelt, geben die Hyposulfite Alkalisulfid[1]); nach Einwirkung des Aluminiums färben sie sich daher violett mit Natriumnitroprussid (vergl. § 1674, Nr. 11), wenn nicht zu viel Alkalihydrat vorhanden ist:

$$6\,Na_2S_2O_3 + 4\,Al + 18\,NaOH = 6\,Na_2SO_3 + 6\,Na_2S + Na_6Al_4O_9 + 9\,H_2O.$$

14. Mit Zink und Salzsäure behandelt, entwickeln die Hyposulfite Schwefelwasserstoff, erkennbar an seinem Geruche, an seiner Wirkung auf Papier, welches mit einer Bleisalzlösung befeuchtet ist, u. s. w. (§ 1608, Nr. 9, u. § 1673, Nr. 10).

15. Beim Erhitzen zersetzt sich das Natriumhyposulfit (das wichtigste von allen Hyposulfiten) und giebt Sulfat und Pentasulfid; letzteres färbt das Product braun:

$$4\,Na_2S_2O_3 = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$

Bei genügend gesteigerter Temperatur giebt das Pentasulfid Schwefel ab.

16*. Am Platindrahte mit Natriumcarbonat im Reductionsfeuer erhitzt, geben die Hyposulfite, wie alle Schwefelverbindungen, Alkalisulfid (Schwefelleber, Hepar).

17. Mit einem alkalisch oxydirenden Gemische geschmolzen, geben sie, ebenso wie alle Schwefelverbindungen, eine Masse, welche allen Schwefel als Alkalisulfat enthält.

Bestimmung der Hyposulfite[2]).

A. Durch Wägung.

1663. I. **Durch Oxydation.** Man führt den Schwefel der Hyposulfite auf trocknem (§ 1598) oder auf nassem Wege (§ 1600) in Schwefelsäure bez. in Sulfat über.

Die Oxydation auf nassem Wege kann man durch die verschiedenen früher angegebenen Mittel bewirken. Wendet man zu dieser Operation saure Reagentien an, so muss man das Hyposulfit nach und nach in das im Ueberschusse vorhandene Reagens bringen; bei umgekehrtem Verfahren würde man Gefahr laufen, dass sich Schwefeldioxyd entwickelt.

1664. II. **Durch Silbernitrat.** Man setzt zu der Hyposulfitlösung verdünnte Silbernitratlösung im Ueberschuss und erwärmt auf dem Wasserbade. Die Hälfte des Schwefels wird als Silbersulfid gefällt,

[1]) De Koninck: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 26.

[2]) H. Schiff: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 443.

welches man entweder als solches auf einem bei 100° tarirten Filter wägt oder, was einfacher ist, durch Rösten in metallisches Silber überführt und dann als solches wägt. Man kann den Schwefel des Silbersulfides auch durch Oxydation, am besten mittels Brom, bestimmen.

1665. III. **Durch Salzsäure.** Die verdünnte Lösung wird schwach mit Salzsäure angesäuert und allmählich zum Kochen erhitzt; die Hälfte des Schwefels wird gefällt; man sammelt diesen Schwefel auf einem tarirten Filter und wägt ihn nach dem Trocknen. Dieses Verfahren ist offenbar weniger praktisch, als die beiden vorigen.

B. Durch Titrimetrie.

1666. I. **Durch Jodometrie.** Dieses Verfahren ist die Umkehrung des zur Bestimmung des Jods benutzten Verfahrens (§ 1417).

Man setzt zur Hyposulfitlösung Stärkelösung und lässt in der Kälte eine titrirte Jodflüssigkeit bis zur Blaufärbung einfliessen.

Zeigt die Hyposulfitlösung alkalische Reaction, so wendet man umgekehrte Titration an (§ 221), indem man die Hyposulfitlösung in eine bekannte Menge einer angesäuerten Jodlösung fliessen lässt, oder Rücktitration, indem man die Hyposulfitlösung in überschüssige, saure Jodlösung giesst und den Ueberschuss durch Hyposulfit zurücktitrirt (vergl. § 1676).

1667. II. **Durch Silbernitrat.** Man kann die Hyposulfite auch in der Weise titriren, dass man ihre Lösung mit einer bekannten Menge Silbernitrat behandelt (vergl. § 1662, Nr. 4) und, nach Filtration, den Silberüberschuss durch Sulfocyanid oder in anderer Weise bestimmt (vergl. § 1638).

1668. III. **Durch Acidimetrie.** Man lässt auf das neutrale Hyposulfit neutrales Wasserstoffsuperoxyd und ein abgemessenes Volumen titrirter Alkalihydratlösung einwirken:

$$Na_2S_2O_3 + 4\,H_2O_2 + nKOH = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 5\,H_2O + (n-2)\,KOH.$$

Den Ueberschuss des Alkalihydrates titrirt man durch eine Säure zurück [1]). (Vergl. das ähnliche Verfahren für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes bez. der Sulfide §§ 1630 und 1639.)

Scheidungsverfahren.

Hyposulfit und lösliches Sulfid.

1669. I. **Durch Cadmiumcarbonat.** Die Lösung wird mit frisch gefälltem oder unter Wasser aufbewahrtem Cadmiumcarbonat behandelt und tüchtig umgerührt; den Niederschlag, welcher das aus dem löslichen Sulfid gebildete Cadmiumsulfid enthält, sammelt man und bestimmt in ihm den Schwefel.

---

[1]) Eliasberg: *B.* **19** (1886), 320. Die Anwesenheit eines Sulfites steht der Anwendung des Verfahrens nicht entgegen.

Das Filtrat enthält das zu bestimmende Hyposulfit.

Da dieses Filtrat, wenn Alkalisalze vorliegen, in Folge der Bildung von Alkalicarbonat stark alkalisch ist, so muss man, wenn man das Hyposulfit durch Jod direct bestimmen will, die Flüssigkeit durch einen Zusatz von Calciumchlorid neutralisiren (vergl. § 1417).

Enthält das zu bestimmende Sulfid ein Polysulfid, so wird der disponible Schwefel mit dem Cadmiumsulfid gefällt; behandelt man nun den Niederschlag mit Salzsäure, so wird der normale Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff frei und der disponible Schwefel bleibt als Rückstand.

Man kann also leicht den Schwefel in jedem seiner Zustände, in welchem er vorhanden ist, bestimmen (§ 1642).

1670. II. **Durch Zinksulfat.** Man bestimmt in einer Probe den Gesammt-Schwefel durch Oxydation.

Eine andere Probe behandelt man kalt mit neutralem Zinksulfat, wodurch nur das Sulfid gefällt wird (vergl. § 1662, Nr. 6). In der durch Filtration (partielle Filtration) vom Zinksulfide getrennten, neutralen Flüssigkeit bestimmt man das Hyposulfit durch Jod.

Das Sulfid erhält man indirect durch Rechnung.

Das Sulfid kann auch direct bestimmt werden, indem eine Substanzprobe, in Wasser gelöst, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung titrimetrisch behandelt wird, wie Lestelle[1]) für die Bestimmung der normalen Alkalisulfide angegeben hat.

Hyposulfit und Chlorid, Bromid oder Jodid.

1671. Da die Silberhalogenide in den Hyposulfiten löslich sind, kann man die Chloride, Bromide oder Jodide nicht direct durch Silbernitrat bestimmen.

Das beste Verfahren besteht darin, dass man zuerst das Hyposulfit durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd in Sulfat überführt und dann die Halogene mittels Silbernitrat bestimmt.

Das Hyposulfit bestimmt man am einfachsten in einer besonderen Probe durch Jod.

Unterschweflige Säure und Metalle.

1672. Man nimmt zwei Proben in Arbeit; in einer bestimmt man die unterschweflige Säure, in der anderen die Metalle, entweder direct oder nachdem die Hyposulfite durch Kochen mit Salzsäure oder durch Oxydation zersetzt sind.

[1]) *C. r.* **55** (1862), 739.

Eigenschaften des Schwefeldioxyds bez. der schwefligen Säure.

1673. 1. Das Schwefeldioxyd (Schwefligsäure-Anhydrid)[1]) ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas mit dem sauren und eigenthümlichen, erstickenden Geruche verbrennenden Schwefels. Schwefeldioxyd ist etwa 2,2mal schwerer als Luft.

Als unvollkommenes Gas (d. h. also als Dampf) ist es durch blosse Temperaturerniedrigung (auf ca. — 10 °) bei gewöhnlichem Druck oder durch blosse Druckerhöhung (auf ca. 3 Atm.) bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar.

Es ist nicht brennbar und unterhält auch nicht die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper.

Dagegen vermag es Feuererscheinung zu liefern, wenn es mit gewissen Metalloxyden, z. B. Bleisuperoxyd, in der Hitze zusammentrifft, wobei chemische Reaction erfolgt:

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4.$$

In kaltem Wasser ist es leicht löslich (bei 0 ° 68 Vol., nach anderen Angaben fast 80 Vol.); in Alkohol ist die Löslichkeit etwa 3mal grösser. Die wässrige Lösung giebt beim Kochen nach und nach alles gelöste Gas ab.

2. Die Lösung des Schwefeldioxyds in Wasser kann als die Verbindung H_2SO_3, d. i. als schweflige Säure, angesehen werden. Sie hat ausgesprochen saure Reaction; sie röthet Lakmus deutlich, während trocknes Schwefeldioxyd auf Lakmus nicht einwirkt. Diese wässrige Lösung nimmt beim Stehen an der Luft sehr leicht Sauerstoff auf und wird dabei zu Schwefelsäure oxydirt.

3*. Das Schwefeldioxyd wird energisch absorbirt von Alkalihydraten, von Kalkwasser — welches in Folge der relativen Löslichkeit des sich bildenden Calciumsulfites[2]) und der grossen Löslichkeit des Bisulfites nicht getrübt wird — und von Barytwasser, in welchem sich ein weisser Niederschlag von in Salzsäure löslichem Baryumsulfit bildet:

$$Ba(OH)_2 + SO_2 = BaSO_3 + H_2O.$$

4*. Chlor, Brom und Jod führen in Gegenwart von Wasser das Schwefeldioxyd in Schwefelsäure über:

$$SO_2 + 2\,H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

---

[1]) Das Schwefeldioxyd oder Schwefligsäure-Anhydrid wird oft kurzweg „schweflige Säure" genannt. Diese Abkürzung für „Schwefligsäure-Anhydrid" hat in so fern etwas Richtiges, als Schwefligsäure-Anhydrid fast nie im trocknen Zustande — SO_2 — in Betracht kommt, sondern fast ausschliesslich bei Gegenwart von Wasser — das wäre dann H_2SO_3, schweflige Säure — Anwendung findet. Bei der Formulirung der betreffenden Reactionen findet sich fast ebenso oft $SO_2 + H_2O$ als H_2SO_3, selbst da, wo die wässrige Lösung des SO_2 Verwendung findet, welche doch als die Verbindung H_2SO_3 angesehen wird (vergl. Nr. 2).

[2]) Calciumsulfit löst sich zwar nur in ca. 800 Th. Wasser; Kalkwasser enthält aber nur etwa $^1/_{1000}$ Calciumhydrat.

Lässt man Schwefeldioxyd von einer Jodlösung absorbiren, so giebt daher das Product auf Zusatz von Baryumchlorid einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat, welcher in Salzsäure unlöslich ist[1]).

Jodstärke wird von schwefliger Säure entfärbt.

5*. Ein mit einer Lösung von Kaliumjodat oder -Bijodat[2]) und Stärkekleister getränktes Papier wird durch schweflige Säure blau gefärbt; die Reaction mit dem Jodat vollzieht sich in zwei Phasen:

$$KJO_3 + 3\,SO_2 + 3\,H_2O = HJ + KHSO_4 + 2\,H_2SO_4;$$
$$5\,HJ + KJO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + 3\,H_2O + 3\,J_2.$$

Ist die schweflige Säure im Ueberschusse vorhanden, so verschwindet die Blaufärbung (siehe Nr. 4).

6. Schweflige Säure reducirt die Ferrisalze:

$$Fe_2Cl_6 + H_2SO_3 + H_2O = Fe_2Cl_4 + H_2SO_4 + 2\,HCl,$$

folglich färbt sie eine Mischung von Ferrichlorid und Kalium-Ferricyanid blau.

7. Sie reducirt sofort Kaliumpermanganat:

$$K_2Mn_2O_8 + 5\,SO_2 + 2\,H_2O = 2\,KHSO_4 + Mn_2(SO_4)_2 + H_2SO_4.$$

7a. Sie reducirt Chromsäure und Chromate, besonders leicht bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure:

$$2\,CrO_3 + 3\,SO_2 = Cr_2(SO_4)_3.$$

8. Mercuronitrat wird von schwefliger Säure reducirt: Quecksilber wird gefällt. Ein mit der Lösung des Reagens getränkter Papierstreifen wird daher in einer Luft, welche schweflige Säure enthält, grau[3]).

9. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Lösung reagiren auf einander: Schwefel wird gefällt (§ 1674, Nr. 2).

10. Wasserstoff *in statu nascendi*, z. B. aus Zink und Salzsäure[4]), reducirt die schweflige Säure. Bei der Entwickelung des Wasserstoffs giebt die schweflige Säure Schwefelwasserstoff, welchen man an seiner Einwirkung auf Bleipapier und besonders an seinem Geruche erkennt:

$$SO_2 + 6\,H = H_2S + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Es ist anzurathen, zu dieser Reaction eine schwache Lösung von Jod in Kaliumjodid zu benutzen, denn wenn man nur Jodwasser anwendet, so könnte dieses ebenfalls durch Chlor entfärbt werden und mit Baryumchlorid einen Niederschlag von Baryumjodat geben, welcher mit dem Sulfate leicht zu verwechseln ist. Ist Jodid im Ueberschusse vorhanden, so kann sich keine Jodsäure bilden, und eine Verwechselung ist ausgeschlossen.

[2]) Das Reagens muss frei von Jodid sein; anderen Falles würde es unter dem Einflusse einer jeden Substanz mit saurer Reaction blau werden (siehe § 1524, Nr. 8). Im Bijodat kann kein Jodid vorhanden sein.

[3]) H. Schiff: *Ann.* **118** (1861), 91.

[4]) Nach L. Liebermann (*B.* **15** (1882), 440) entwickelt man den Wasserstoff besser aus Natriumamalgam statt aus Zink, da das Zink häufig Schwefel enthält, so dass auch ohne Anwesenheit von SO_2 Schwefelwasserstoff entstehen kann. Magnesium giebt weder Schwefelwasserstoff noch Schwefel. (De Koninck.)

Der vorhandene Schwefelwasserstoff kann dann auf den Rest der schwefligen Säure reagiren (Nr. 9).

10a. Lässt man gewisse Metalle, z. B. Zink, Eisen, Zinn, Kupfer, auf die wässrige Lösung des Schwefeldioyds einwirken, so wird eine Wasserstoffentwickelung zwar nicht sichtbar, jedoch entsteht auch hierbei Wasserstoff, welcher *in statu nascendi* die schweflige Säure zu der unbeständigen hydroschwefligen Säure reducirt, als deren Formel jetzt $H_2S_2O_4$ angenommen wird (früher H_2SO_2).

11. Kupfer, mit Salzsäure, welche schweflige Säure enthält, erwärmt, bedeckt sich mit einem schwarzen Sulfid-Ueberzuge[1]).

12. Auch durch Stannochlorid wird die schweflige Säure reducirt (s. § 1132, Nr. 13).

Eigenschaften der Sulfite.

1674. 1. Die Sulfite leiten sich von der hypothetischen schwefligen Säure, H_2SO_3, ab. Dieselbe kann nicht isolirt werden; sie zersetzt sich in Wasser und ihr Anhydrid (s. Nr. 2).

Die Sulfite sind farblos, wenn sie kein färbendes Metall enthalten; sie sind meist in Wasser löslich.

Die neutralen Sulfite sind geruchlos und reagiren alkalisch, die sauren Sulfite riechen nach SO_2 und reagiren sauer. Alle Sulfite werden ebenso wie die wässerige Lösung des Schwefeldioyds schon durch den Luft-Sauerstoff oxydirt und in Sulfate übergeführt.

Andererseits werden die Sulfite erst beim Erwärmen mit Reductionsmitteln, z. B. mit Kohle, mit Metallen, im Wasserstoffstrom reducirt und zwar meist zu Sulfiden.

Beim Erwärmen der Sulfite — namentlich der Sulfit-Lösungen — mit Schwefel oder auch Sulfiden gehen die Sulfite in schwefelreichere Verbindungen, z. B. in Hyposulfite, über.

2*. Nicht oxydirende Säuren zersetzen die Sulfite unter Freimachung des Anhydrides SO_2:

$$Na_2SO_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + H_2O + SO_2.$$

Sulfite in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung zeigen daher die im vorigen Paragraphen angegebenen Eigenschaften.

Wenn man ein Gemisch von Sulfit und Sulfid mit einer Säure behandelt, so bildet sich ein Niederschlag von Schwefel, denn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, welche beide gleichzeitig entstehen, reagiren auf einander.

Bemerkung. Eine Lösung, welche unter der Einwirkung einer Säure einen Schwefelniederschlag giebt, kann daher enthalten: ein Poly-

[1]) H. Reinsch: *Neues Jahrb. d. Pharm.* **16** (1861), 277; R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 221.

sulfid (§ 1611, Nr. 2), ein Hyposulfit (§ 1662, Nr. 2), ein Gemisch von Sulfid und Sulfit, oder endlich ein Sulfid und Substanzen, welche mit Säuren einen Stoff von leichter Oxydationskraft geben, der seinerseits Schwefelwasserstoff zu zersetzen vermag, wie z. B. Jod.

3. Baryumchlorid ruft in neutralen Sulfitlösungen einen weissen, pulvrigen Niederschlag von Baryumsulfit hervor, welcher in Wasser ebenso wie das Sulfat wenig löslich ist (1 : 46000):

$$Na_2SO_3 + BaCl_2 = 2\,NaCl + BaSO_3.$$

Dieser Niederschlag ist in Salzsäure löslich.

3a. Strontiumnitrat bildet selbst in sehr stark verdünnten, neutralen Lösungen der Sulfite einen weissen Niederschlag von Strontiumsulfit (löslich in ca. 30000 Th. Wasser, vergl. § 1662, Nr. 3a)[1]).

3b. Calciumchorid ruft ebenfalls in nicht zu verdünnten neutralen Sulfitlösungen einen weissen Niederschlag hervor.

4*. Silbernitrat bewirkt unter den gleichen Bedingungen in der Kälte einen weissen, käsigen Niederschlag von Silbersulfit. Durch Kochen der Lösung, in welcher es suspendirt ist, wird das Silbersulfit in graubraunes metallisches Silber umgewandelt (vergl. § 1662, Nr. 4):

$$Ag_2SO_3 + H_2O = 2\,Ag + H_2SO_4.$$

Die gebildete Schwefelsäure löst sogleich die ihr äquivalente Menge des Silbersulfit-Niederschlages auf unter Bildung von löslichem Silbersulfat:

$$Ag_2SO_3 + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + H_2O.$$

Das Silbersulfit ist in einem Ueberschuss von Alkalisulfit löslich; in der Wärme giebt diese Lösung einen Niederschlag von reducirtem Silber. Das Sulfit ist ferner in Säuren, Ammoniak u. s. w. löslich.

5. Bleinitrat giebt einen weissen, beständigen Niederschlag von Bleisulfit.

6. Manganochlorid fällt die Sulfite nicht. Ebenso verhält sich Zinksulfat (Unterschieds-Reactionen der Sulfide).

7*. Ferrichlorid, in neutraler und kalter Lösung, färbt die Sulfitlösungen rothbraun; die Färbung rührt vom Ferrisulfit her. In Gegenwart einer Säure verschwindet die Färbung schnell, wenn sie überhaupt entstanden war; es wird alsdann das Ferrisalz unter Bildung von Sulfat in den Ferrozustand reducirt (§ 1673, Nr. 6):

$$Na_2SO_3 + Fe_2Cl_6 + H_2O = Na_2SO_4 + Fe_2Cl_4 + 2\,HCl.$$

Ferri-Ferricyanid giebt also mit der sauren Lösung eines Sulfites einen blauen Niederschlag (§ 1673, Nr. 6).

8*. Jod führt in Gegenwart von Wasser die Sulfite in Sulfate über:

$$K_2SO_3 + H_2O + J_2 = K_2SO_4 + 2HJ.$$

Die Lösung giebt daher, nach dem Behandeln mit Jod, auf Zusatz von Baryumchlorid einen Niederschlag von Baryumsulfat, welcher in Säuren unlöslich ist.

[1]) Autenrieth und Windaus: *Z. anal. Ch.* **37** (1898), 290.

Es ist noch zu bemerken, dass die Flüssigkeit in Folge der Reaction sauer wird (vergl. § 1662, Nr. 10).

9. Chlor und Brom verwandeln, in Gegenwart von Wasser, die Sulfite ebenfalls in Sulfate.

10. Ebenso führt Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Alkalihydrat oder von Ammoniak die Sulfite in Sulfate über.

11. In Gegenwart eines Alkalihydrates werden die Sulfite durch Aluminium nicht verändert (vergl. § 1662, Nr. 13).

12*. In neutraler oder leicht mit Natriumbicarbonat versetzter Lösung geben die Alkalisulfite auf Zusatz von Natriumnitroprussid und von Zinksulfat eine rosa oder rothe Färbung; ein Zusatz einer sehr verdünnten Lösung von Kalium-Ferrocyanid lässt die Färbung viel intensiver hervortreten; es kann sich, wenn die Menge des Sulfites nicht zu gering ist, ein schön rother Niederschlag bilden[1]).

Ueber die Natur dieses rothen Productes ist Genaues nicht bekannt.

Ist die Lösung sauer, so muss man sie mit Natriumbicarbonat neutralisiren; ist sie dagegen alkalisch, so säuert man sie zuerst schwach mit Essigsäure an und setzt dann Bicarbonat hinzu, oder besser, man leitet in die alkalische Lösung einen Kohlensäurestrom.

13*. Im Reductionsfeuer mit Soda geschmolzen, geben die Sulfite Alkalisulfid, wie alle schwefelhaltigen Verbindungen (Hepar, Schwefelleber).

Sulfid entsteht auch, wenn man das Sulfit im geschlossenen Rohre mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Magnesiumpulver erhitzt.

14*. Durch Schmelzen mit einem oxydirenden alkalischen Flusse geben die Sulfite Alkalisulfat.

Bestimmung der schwefligen Säure bez. des Schwefeldioxyds.

1. In Lösung.

A. Durch Wägung.

1675. Durch Oxydation. Man giesst die Sulfitflüssigkeit allmählich in Bromwasser, welchem man, um nicht ein zu grosses Volumen anwenden zu müssen, etwas überschüssiges Brom zusetzen kann.

Man kann auch eine Lösung von Brom in rauchender Salzsäure, welche etwa 4- bis 5 mal mehr Brom als das Bromwasser enthält, anwenden.

Hat man beide Flüssigkeiten vermischt, so verjagt man das überschüssige Brom durch Kochen und bestimmt die Schwefelsäure (§ 1703).

Die Entfernung des Broms ist zwar nicht geboten, um genaue Resultate zu erhalten[2]), aber recht empfehlenswerth wegen der Belästigungen bei der Filtration bromhaltiger Flüssigkeiten.

[1]) Bödeker: *Ann.* **117** (1861), 193. Es entsteht offenbar auch Zink-Ferrocyanid (§ 657, Nr. 12).

[2]) M. Lucion: *R. univ. d. M.* [3] **2** (1888), 211.

Zur Oxydation der schwefligen Säure kann man sich sehr gut des ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydes bedienen.

Da die schweflige Säure in Lösung selten frei von Schwefelsäure ist, so wird das Verfahren nur ausnahmsweise direct anwendbar sein.

B. Durch Titrimetrie.

1676. I. **Durch Jodometrie**[1]. Die Reaction zwischen Jod und Schwefeldioxyd in Gegenwart von Wasser verläuft nach der Formel:

$$SO_2 + 2\,H_2O + J_2 = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Giesst man das Jod in die schweflige Säure, so befindet sich Jodwasserstoff, welcher sich zunächst bildet, neben einem Reste von schwefliger Säure und kann diese, wenigstens theilweise und bei gewisser Concentration (mehr als 0,05 % SO_2), reduciren, entsprechend der Formel:

$$SO_2 + 4\,HJ = S + 2\,H_2O + 2\,J_2.$$

In Gegenwart eines Alkalibicarbonates findet diese Reduction nicht statt, weil die Jodwasserstoffsäure im Augenblicke ihres Entstehens neutralisirt wird[2].

Die angegebene Nebenreaction wird aber auch vermieden, wenn man die schweflige Säure zu dem im Ueberschusse vorhandenen Jod treten lässt.

Diese Ueberlegungen führen zu folgenden Arten der Ausführung des Verfahrens:

1. Directe Titration in Gegenwart eines Alkalibicarbonates[3]. Man giesst die zu analysirende schweflige Säure in die im Ueberschuss abgemessene Bicarbonatlösung, setzt dann Stärkelösung hinzu und titrirt mit Jod bis zum Auftreten der Jodstärkereaction.

2. Zurücktitrirung mit Natriumhyposulfit. Man giesst die schweflige Säure allmählich in im Ueberschuss abgemessene titrirte Jodlösung und titrirt dann den Ueberschuss mit Hyposulfit zurück (§ 1417).

3. Umgekehrte Titration. Man füllt eine Burette mit der zu analysirenden Lösung der schwefligen Säure und lässt diese in ein abgemessenes Volumen einer titrirten Jodlösung einlaufen, bis die Jodstärke, deren Bildung man zum Erkennen der Endreaction zuletzt durch

---

[1]) Bunsen: *Ann.* **86** (1853), 278; Rose-Finkener: *Handb. d. anal. Ch.*, II (1871), 937; Mohr: *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 292; Volhard: *Ann.* **242** (1887), 93; G. Topf: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 281; A. Berg: *Bull. Soc. ch.* [3] **23** (1900), 499; Volhard: ebendas. 673.

[2]) Ueber die Reaction zwischen Jod und einem sauren Sulfite vergl. die Abhandlung von Spring und Bourgeois: *Bull. Soc. ch.* [3] **6** (1891), 920. Siehe auch A. Berg: l. cit.; Péchard: *C. r.* **130** (1900), 1188.

[3]) Dieses Verfahren giebt in der Regel ein etwas zu hohes Resultat, weil Bicarbonat mit Jod zur Bildung einer kleinen Menge Jodat Veranlassung giebt. Mit Monocarbonat kann der Fehler erheblich grösser werden (vergl. Topf: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 151).

Zusatz von Stärkelösung hervorgerufen hat, genau entfärbt ist (siehe hinsichtlich der Berechnung die allgemeinen in § 221 gegebenen Grundzüge).

1677. II. **Durch Acidimetrie.** Man kann die schweflige Säure durch eine titrirte alkalische Flüssigkeit genau titriren; von Wichtigkeit ist nur die Auswahl des Indicators. Mit Phenolphtaleïn vollzieht sich der Farbenwechsel, sobald die Säure vollständig gesättigt ist, d. h. wenn das neutrale Sulfit, z. B. K_2SO_3, gebildet ist, während mit Methylorange der Farbenumschlag im Augenblick der Bildung von Bisulfit, $KHSO_3$, eintritt.

Lakmus giebt in diesem Falle keine befriedigenden Resultate[1]).

1678. III. **Durch Kaliumchromate.** Man mischt die zu analysirende schweflige Säure mit einem abgemessenen Volumen einer titrirten Lösung von Kalium-Chromat oder -Dichromat, welcher man Schwefelsäure zugesetzt hat. Das Chromat wird reducirt und gleichzeitig wird das Sulfit in Sulfat übergeführt:

$$3\,SO_2 + K_2Cr_2O_7 + 2\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Man titrirt nun den Ueberschuss des Reagens durch ein Ferrosalz (§§ 527 ff.) oder direct jodometrisch (§§ 531 f.) zurück.

Die Chromatflüssigkeit bereitet man nach der directen Methode.

1679. IV. **Durch Kaliumpermanganat.** Man verfährt wie bei der Chromat-Titration, d. h. man giesst die schweflige Säure in eine im Ueberschuss abgemessene, titrirte Permanganatlösung und bestimmt den Ueberschuss durch irgend eins der Mittel, welche wir früher kennen gelernt haben.

a. In gasförmigem Zustande.

A. Durch Wägung.

1680. Durch Absorption und Oxydation. Man lässt das Gas in einen Waschapparat (siehe § 1623) treten, welcher entweder eine reine Lösung von Alkalihydrat oder eine oxydirende Flüssigkeit enthält.

Im ersteren Falle verfährt man wie bei der Bestimmung eines Sulfites, d. h. man führt das gebildete Alkalisulfit durch Chlor oder Brom oder durch Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd in Sulfat über und bestimmt dieses.

Als directes Oxydationsmittel kann man Brom, ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat oder Chromsäure anwenden. Letztere ist hier am wenigsten zu empfehlen. Der Versuch wird zu Ende geführt, wie bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffes angegeben ist (§ 1623).

B. Durch Titrimetrie.

1681. I. **Durch Jodometrie.** Das Verfahren lässt sich, falls man mit einem Gasgemisch zu thun hat (Röstgase), in zweierlei Formen kleiden:

[1]) G. Lunge: *Z. angew. Ch.* **1895**, 221.

1. Man leitet ein abgemessenes Volumen des Gases in Wasser, welchem man eine bekannte Menge Jod zugesetzt hat; dann bestimmt man den Jodüberschuss durch Hyposulfit.

2. Mittels eines Aspirators saugt man das zu analysirende Gas durch Wasser, welchem man eine bekannte Menge Jod und etwas Stärkelösung zugesetzt hat; sobald die Farbe der Jodstärke eben verschwunden ist, hört man mit der Zuleitung des Gases auf[1]).

Man benutzt zu diesem Versuche einen Aspirator, welcher eine genaue Messung des durch die Jodlösung hindurchgesaugten Gasvolumens gestattet.

Wenn V dieses Volumen und v das Volumen des Schwefeldioxyds bezeichnet, welches dem Jod entspricht, beide auf 0° und 760 mm Druck berechnet, so ist $V+v$ das Gesammtvolumen des dem Versuche unterworfenen Gases, und der Procentgehalt an SO_2 ist: $100 \cdot \frac{v}{V+v}$.

1682. II. **Durch Acidimetrie.** Man lässt das Gas von einem im Ueberschuss abgemessenen Volumen einer titrirten Alkalihydratlösung, welcher man einen geeigneten Indicator (§ 1677) zugesetzt hat, absorbiren und titrirt den Alkalihydrat-Ueberschuss durch eine alkalimetrische Flüssigkeit zurück.

1683. III. **Durch ein Alkalichromat.** Man leitet das Gas durch eine Lösung, welche eine überschüssige bekannte Menge eines Alkalichromates enthält, und titrirt den Chromat-Ueberschuss jodometrisch oder durch ein Ferrosalz zurück (§ 1678).

1684. IV. **Durch Kaliumpermanganat.** Man wendet das in § 1679 angegebene Verfahren an in Verbindung mit den durch den Gaszustand gebotenen Modificationen, welche in § 1681 angegeben sind.

C. Durch Gasometrie.

1685. Durch Absorption[2]). Die Absorption des Schwefeldioxyds lässt sich durch eine Lösung von Alkalihydrat, Jod, Chromsäure oder Permanganat bewerkstelligen, ferner durch Kugeln, welche aus einem Gemische von Gips und Mangansuperoxyd geformt und mit Phosphorsäure getränkt sind[3]) (der Gips soll nur als Bindemittel für die Absorptionsmasse dienen).

Wegen der Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Wasser muss man über Quecksilber arbeiten.

---

[1]) F. Reich hat für diese Bestimmung einen praktischen Apparat vorgeschlagen, welcher bei technischen Analysen Anwendung findet. In dem schon oft citirten Werke von Winkler: *Anleitung zur chem. Untersuchung der Industriegase*, findet man das Verfahren mit allen Einzelheiten, welche wir glauben hier übergehen zu dürfen, beschrieben.

[2]) Ueber die Einzelheiten schlage man in Specialwerken nach.

[3]) Ludwig: *Ann.* **162** (1872), 53.

Bestimmung der Sulfite.

A. Durch Wägung.

1686. I. **Durch directe Oxydation.** Man führt das Sulfit in Sulfat über, entweder auf nassem Wege mittels Chlor, Brom oder Wasserstoffsuperoxyd, oder auf trocknem Wege durch Schmelzen mit einem alkalischen, oxydirenden Flussmittel, als welches, ausser Gemischen von einem Carbonate mit einem Nitrate oder Chlorate eines Alkalimetalles, das Natriumsuperoxyd (§ 1599) sehr geeignet ist. Dann bestimmt man das Sulfat (§ 1703).

1687. II. **Durch Destillation.** Das Sulfit wird mit Wasser in einen Destillirapparat gebracht, welcher einerseits mit einer eine alkalische oder oxydirende Lösung enthaltenden Vorlage, andererseits mit einem Apparate zur Entwickelung von Kohlensäure in Verbindung steht. Durch letzteres Gas verdrängt man die Luft vollständig, lässt dann in den Destillirkolben Salzsäure in mässigem Ueberschuss fliessen und erhitzt zum Kochen, ohne das Durchleiten von Kohlensäure zu unterbrechen. Das in der Vorlage aufgefangene Schwefeldioxyd wird als Schwefelsäure bestimmt (§ 1680).

Die Kohlensäure kann auch durch einen Wasserdampfstrom ersetzt werden.

B. Durch Titrimetrie.

1688. I. **Directe Titrirung durch Jod.** Ist das Sulfit löslich, so setzt man zur Lösung ein Alkalibicarbonat und titrirt mit Jod unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator. Ist das Sulfit in Wasser unlöslich, so zerlegt man es durch Kochen mit Natriumcarbonat, filtrirt und bestimmt im Filtrate das gebildete Natriumsulfit.

1689. II. **Durch Destillation und Zurücktitrirung.** Man destillirt, wie oben (§ 1687) angegeben ist. Das Schwefeldioxyd fängt man in einer bekannten überschüssigen Menge Jodlösung auf und bestimmt den Jodüberschuss durch Hyposulfit. Während der Destillation muss man die Vorlage kühlen, damit kein Jod verflüchtigt wird.

1690. III. **Durch Kaliumchromate.** Man oxydirt das Sulfit durch eine im Ueberschuss abgemessene Menge einer titrirten Lösung von Kaliumchromat oder Kaliumdichromat (§ 528), säuert mit Schwefelsäure oder Salzsäure an und bestimmt den Chromatüberschuss durch eins der früher beschriebenen Mittel (§§ 527 ff.).

An Stelle eines Chromates kann man auch Kaliumpermanganat anwenden (§ 1679).

Scheidungsverfahren.

1691. **Bemerkung.** Die Scheidung des Schwefeldioxyds in Lösung ist ebenso wie die der Sulfite (siehe unten) zu bewirken; wir wollen zu-

nächst besonders den Fall, dass Schwefeldioxyd aus Gasgemengen zu scheiden ist, ins Auge fassen.

Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff.

1692. Das praktischste Verfahren besteht in getrennten Bestimmungen des Schwefeldioxyds durch Jod (§ 1681) und des Chlorwasserstoffes durch Silbernitrat. Zu letzterer Bestimmung durch Silbernitrat benutzt man die Flüssigkeit, welche man durch Absorption der sauren Gase durch eine Kalihydratlösung erhält.

Schwefeldioxyd und Wasserdampf.

1693. Man bestimmt das Schwefeldioxyd und den Wasserdampf zusammen in einer Probe durch directe Wägung, indem man das Gasgemisch in einem gewogenen Apparate, welcher Natronkalk und Calciumchlorid enthält, zur Absorption bringt. In einer zweiten Probe bestimmt man das Schwefeldioxyd allein durch Jod.

Gasometrisch kann man so verfahren, dass man zuerst den Wasserdampf durch Kugeln von Calciumchlorid (nach Bunsen) und dann das Schwefeldioxyd durch Kugeln von Mangansuperoxyd (§ 1685) absorbiren lässt.

Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

1694. Nachdem man beide Gase durch Kaliumpyrogallat oder durch die alkalische Lösung eines Ferrosalzes und eines Alkalitartrats (§ 1360) hat absorbiren lassen und das Schwefeldioxyd für sich durch Jod bestimmt hat, erhält man den Sauerstoff durch Differenz.

Man kann das Schwefeldioxyd auch gasometrisch durch Mangansuperoxyd bestimmen.

Sulfit und Hyposulfit.

1695. I. **Durch Silbernitrat.** Man behandelt das Lösungsgemisch mit Silbernitrat so, als wäre reines Hyposulfit zu bestimmen (§ 1664). Der gebildete Niederschlag besteht aus Silber, Silbersulfit und Silbersulfid. Durch Waschen mit Ammoniak entzieht man ihm das Silbersulfit; in dem Rückstande bestimmt man alsdann den Schwefel durch Oxydation und erhält durch Rechnung die Menge des Hyposulfits.

In einer zweiten Probe bestimmt man den Gesammt-Schwefel durch Oxydation und findet nun durch Rechnung die Sulfitmenge.

1696. II. **Indirect durch Jodometrie**[1]). Wie bei dem vorigen Verfahren bestimmt man den Gesammt-Schwefel durch Oxydation.

In einer besonderen Probe ermittelt man, wie bei einer Sulfitbestimmung, die Jodmenge, welche mit dem Gemische in Reaction treten kann.

---

[1]) J. Grossmann: *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 79.

Aus den Resultaten beider Versuche kann man zwei Gleichungen aufstellen, welche nöthig sind, um die zwei Unbekannten zu ermitteln, welche durch die Aufgabe gefunden werden sollen (§ 291).

1697. III. **Durch Strontiumsalz und Jodometrie**[1]). Das Verfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit des Strontiumsulfits in Wasser (1 : 30 000). Man bestimmt in einer Probe die Menge Jod, welche vom Sulfit und vom Hyposulfit zusammen beansprucht wird. In einer zweiten Probe bewirkt man durch Strontiumnitrat Bildung und Fällung des fast unlöslichen Strontiumsulfits und verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, z. B. auf 100 cc. Das Filtrat enthält alles Thiosulfat (Hyposulfit), welches man, nach partieller Filtration durch ein trocknes Filter, in einem aliquoten Theile jodometrisch bestimmt.

Hatte man zu den beiden titrimetrischen Bestimmungen gleiche Mengen der zu untersuchenden Substanz angewandt, so giebt die Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten Volumina der titrirten Jodlösung dasjenige Volumen der letzteren, welche vom Sulfit allein beansprucht worden war.

Nach den Verfassern ist eine Correction für die bei dem zweiten Versuche in Lösung gebliebene Menge Sulfit anzuempfehlen. Sie entspricht, wenn man auf 100 cc verdünnt hatte, für jede 10 cc des Filtrates 0,04 cc $^1/_{10}$normaler Jodlösung, welche von dem verbrauchten Volumen der Jodlösung abzuziehen sind. Hatte man mit einer Jodlösung von einer anderen Concentration gearbeitet, so ist natürlich eine Umrechnung erforderlich.

Sulfit und lösliches Sulfid.

1698. Man kann die Sulfite und Sulfide durch dieselben Verfahren scheiden, welche man zur Scheidung der Sulfide und Hyposulfite anwendet: entweder mittels Cadmiumcarbonat oder durch Zinksalz (§§ 1669 u. 1670).

Bemerkung. In Gegenwart von Sulfit können keine Polysulfide vorhanden sein, denn diese bilden mit den Sulfiten Hyposulfite:

$$Na_2S_2 + Na_2SO_3 = Na_2S + Na_2S_2O_3.$$

Sulfit und Chlorid, Bromid oder Jodid.

1699. Man verfährt wie bei der Scheidung der Hyposulfite von denselben Halogenverbindungen (§ 1671).

Man kann auch in einer Probe das Sulfit bestimmen und in einer zweiten das Chlorid (weniger gut das Bromid und gar nicht das Jodid) durch Silbernitrat, nachdem man das Sulfit durch reines Ferrisulfat in saurer Lösung in Sulfat übergeführt hat[2]).

---

[1]) W. Autenrieth und Windaus: *Z. anal. Ch.* **37** (1898), 290.

[2]) Mit Vortheil könnte man wohl anstatt Ferrisulfat auch Kalilauge und

Schweflige Säure und Metalle.

1700. Man bestimmt die schweflige Säure direct oder nach Fällung der Metalle durch Natriumcarbonat. Die Metalle werden dann in einer zweiten Probe entweder direct, wenn die Gegenwart von Sulfit nicht hinderlich ist, oder nachdem man die Sulfite durch Oxydation in Sulfate oder durch Abdampfen mit Salzsäure in Chloride übergeführt hat, bestimmt.

Eigenschaften der Sulfate.

1701. 1. Die Schwefelsäure, H_2SO_4, ist eine sehr energische Säure; sie bildet neutrale und saure Salze.

Die sauren Sulfate des Kaliums und des Natriums haben intensiv saure Reaction; durch Erhitzen verlieren sie Wasser und gehen in Disulfate (Pyrosulfate) über:

$$2\,KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O.$$

Bei noch höherer Temperatur werden die Disulfate in neutrales Sulfat und in Schwefelsäure-Anhydrid, welches entweicht, zerlegt:

$$K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + SO_3.$$

Die Schwefelsäure siedet bei 330 °; ihr Dampf ist weiss, dicht und wirkt stark reizend.

Beim Kochen einer verdünnten Schwefelsäure wird keine Säure verdampft. Auf dem Wasserbad wird die Schwefelsäure nicht verflüchtigt.

Die von färbenden Metallen freien Sulfate sind farblos.

2*. Baryumchlorid und alle anderen löslichen Baryumsalze rufen in Sulfatlösungen einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat (siehe § 482, Nr. 9) hervor, welcher auf Zusatz von Wasser oder einer verdünnten Säure nicht verschwindet.

Diese Eigenschaft unterscheidet die Sulfate von allen anderen Salzen, von welchen in diesem Buche die Rede ist.

Das Baryumsulfat erfordert zu seiner Lösung mehr als 400 000 Th. reines oder schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser; in stark salzsauren Flüssigkeiten, ferner in Gegenwart mancher Salzlösungen ist es etwas leichter löslich (vergl. § 482, Nr. 9); aber auch in solchen Flüssigkeiten werden durch einen Ueberschuss von Baryumchlorid die Sulfate vollständig gefällt[1]). Concentrirte Schwefelsäure löst das Baryumsulfat beim Erhitzen ziemlich leicht.

Wasserstoffsuperoxyd anwenden, dessen Ueberschuss vor dem Ansäuern und Fällen mit Silbernitrat durch Kochen zersetzt wird.

Dieses Verfahren wäre für Chlorid, Bromid und Jodid anwendbar, während dasjenige mit Ferrisulfat nur für Chlorid (und allenfalls für Bromid) Anwendung finden kann.

[1]) Vergl. R. Fresenius und E. Hintz: *Z. anal. Ch.* **35** (1896), 170; F. W. Küster: *Z. anorg. Ch.* **12** (1896), 261.

Mit Baryumsulfat darf man nicht den Niederschlag verwechseln, welcher entsteht, wenn eine Lösung von Baryumchlorid oder Baryumnitrat in concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure gegossen wird; dieser krystallinische Niederschlag ist Baryumchlorid bez. Baryumnitrat, welche beide in den betreffenden concentrirten Säuren unlöslich sind[1]). Auf Zusatz von Wasser verschwinden diese Niederschläge, während der amorph aussehende Sulfatniederschlag bestehen bleibt.

Behandelt man eine wässrige Lösung von Baryumacetat mit Aluminiumsulfat[2]) oder die alkoholische Lösung desselben Salzes mit Schwefelsäure[3]), so fällt das Baryumsulfat in gelatinösem, colloidalem Zustande aus.

3. Giesst man eine concentrirte Lösung von Silbernitrat in eine ebenfalls concentrirte und kalte Lösung eines Sulfates, so kann ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Silbersulfat entstehen: denn dieses Salz ist erst in etwa 200 Th. kalten Wassers löslich.

Unter den Umständen, welche gewöhnlich bei Analysen vorliegen, hat man die Ausscheidung dieses Niederschlages nicht zu befürchten.

4. Bleinitrat und Bleiacetat geben eine weniger sichere Reaction auf Sulfate als die Baryumsalze, weil das Bleisulfat in Säuren löslicher ist als Baryumsulfat (§ 948, Nr. 14).

In neutralen oder schwach sauren Lösungen entsteht ein weisser Niederschlag von Bleisulfat.

5. Mercuronitrat giebt in der Kälte ebenfalls einen weissen Niederschlag; er ist schwach lösliches Mercurosulfat. Durch Erwärmen wird er zersetzt.

6. Die Sulfate sind sehr beständige Salze; im allgemeinen sind oxydirende Reagentien und ebenso Reductionsmittel auf nassem Wege ohne Einwirkung auf sie.

Es giebt jedoch eine Ausnahme: durch concentrirte Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss werden gelöste Sulfate in Jodide übergeführt, während der Schwefel in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird[4]).

7*. Alle Sulfate, auch Baryumsulfat, geben beim Erhitzen im Reductionsfeuer mit Natriumcarbonat Natriumsulfid (Schwefelleber); ebenso werden sie mehr oder weniger vollständig zu Sulfid reducirt, wenn man sie allein im Reductionsfeuer oder im Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur oder im geschlossenen Rohre mit Magnesiumpulver und Natriumcarbonat erhitzt.

8*. Durch Schmelzen mit einem Alkalicarbonate werden alle Sulfate zersetzt und geben eine Masse, welche Alkalisulfat enthält:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + BaCO_3.$$

[1]) Hume, citirt von Accum im Jahre 1818.
[2]) G. Buchner: *Ch.-Z.* **17** (1893), 878.
[3]) H. Schiff: *Ann.* **125** (1863), 135; *Ch.-Z.* **17** (1893), 1000.
[4]) Bamberger und Benedikt: *Monatsh. Ch.* **12** (1891), 1.

Aufsuchung von Sulfiden, Hyposulfiten, Sulfiten und Sulfaten der Alkalimetalle in einem Gemische[1]).

1702. Nachdem man in einer kleinen Menge der Substanz die Anwesenheit von Sulfid durch Natriumnitroprussid festgestellt hat, behandelt man den Rest der Lösung mit Cadmiumcarbonat[2]) im Ueberschusse; nach genügender Digestion entfernt man durch Filtration das entstandene Cadmiumsulfid und den Ueberschuss des Reagens. Hinterlässt der gut ausgewaschene Niederschlag beim Behandeln mit Salzsäure einen Rückstand von Schwefel, so rührt dieser von einem Polysulfide her, welches übrigens schon durch die Farbe der ursprünglichen Lösung angezeigt sein wird. Das Filtrat theilt man in zwei oder drei Theile.

Den einen Theil behandelt man mit einem Kohlensäurestrom, um das Alkalicarbonat, welches durch die Einwirkung des Cadmiumcarbonates auf das Sulfid entstanden ist, in Bicarbonat überzuführen; dann sucht man durch Natriumnitroprussid und Zinksulfat das Sulfit auf (§ 1674, Nr. 12). Die Gegenwart eines Polysulfides schliesst das Vorhandensein von Alkalisulfiten aus. — Einen zweiten Theil benutzt man zur Aufsuchung von Hyposulfit durch Aluminium und Natronlauge oder einfach durch Salzsäure, welche einen Niederschlag von Schwefel bewirkt. — Zur Aufsuchung von Sulfat behandelt man einen weiteren Theil der Lösung in der Wärme und bei Luftabschluss mit Salzsäure, indem man ihn bis zur vollständigen Entfernung der vom Sulfit oder Hyposulfit stammenden schwefligen Säure kocht, dann den gegebenen Falles gefällten Schwefel entfernt und das Filtrat mit Baryumchlorid prüft.

Begnügt man sich für die Aufsuchung von Hyposulfit mit dem Salzsäure-Verfahren, so kann diese Aufsuchung und diejenige der Sulfate mit derselben Probe vorgenommen werden[3]).

Bestimmung der Sulfate[4]).

A. Durch Wägung.

1703. Durch Baryumsalze. Die mässig verdünnte Lösung, welche, wenn sie nicht schon sauer ist, mit Salzsäure schwach angesäuert wird, wird zum Kochen erhitzt; ohne dieses zu unterbrechen, giesst man nach und nach eine ebenfalls kochende Lösung von Baryumchlorid hinzu, vermeidet aber einen erheblichen Ueberschuss davon. Die immerhin erforderliche, kleine Menge eines Ueberschusses des Fällungsmittels wächst mit der Menge der vorhandenen Salzsäure.

[1]) Kynaston: *Quart. J. chem. Soc.* **11** (1858), 155.

[2]) Das Cadmiumcarbonat muss von seiner Bereitung an unter Wasser aufbewahrt werden, wenn es mit gelösten Sulfiden eine gute Reaction geben soll.

[3]) P. Browning und E. Howe haben eine andere, nach unserer Meinung weniger empfehlenswerthe Methode beschrieben (*Sill. Am. J.* [4] **6** (1898), 317; *Z. anorg. Ch.* **18** (1898), 377).

[4]) Siehe §§ 1712 ff. das auf die Bestimmung der käuflichen Schwefelsäure Bezügliche.

Der unter diesen Bedingungen erhaltene Niederschlag ist körnig und setzt sich schnell ab, und sein Auswaschen, welches mit heissem Wasser geschehen muss, bietet keine Schwierigkeiten. Man beginne aber mit dem Filtriren erst nach einiger Zeit, frühestens nach vollständigem Erkalten der Flüssigkeit[1]).

Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so befindet sich der Niederschlag in einem Zustande ausnehmend feiner Vertheilung; er geht dann leicht durch die Filterporen und steigt beim Auswaschen längs der Trichterwand hoch über das Filter[2]).

Nach dem Trocknen entfernt man den Niederschlag möglichst vom Filter und verascht dieses bei niedriger Temperatur, wobei man den Zutritt der Luft begünstigt, um einer Reduction des Baryumsulfates zu Baryumsulfid möglichst vorzubeugen; nachdem man die Asche mit dem Niederschlage vereinigt hat, erhitzt man das Ganze zum Rothglühen und wägt.

Es gelingt nicht immer, ja, man kann wohl sagen, es ist eine Ausnahme, dass man nach diesem einfachsten Verfahren wirklich exacte Resultate erhält; und dann ist es in der Regel ein Werk des Zufalls, wodurch sich zwei in entgegengesetzter Richtung wirkende Fehlerquellen ausgleichen. Diese beiden Fehlerquellen sind:

1. Verunreinigung des Niederschlages durch mitgerissene fremde Salze[3]);

2. Reduction des Baryumsulfates durch die Filterkohle zu Baryumsulfid[4]).

Das Baryumsulfat ist selbst nach dem oben angegebenen Verfahren der Fällung der heissen Sulfatlösung durch allmähliches Zusatz einer heissen Lösung von Baryumchlorid unter thunlichster Vermeidung eines Ueberschusses nicht ganz frei von fremden Baryumsalzen zu erhalten. Ferner reisst der Niederschlag aus kaliumhaltigen Sulfatlösungen stets mehr oder weniger erhebliche Mengen von Kaliumsalzen mit sich.

Andererseits ist eine theilweise Reduction des Baryumsalzes beim Einäschern der Filterasche nicht zu vermeiden; das entstandene Baryumsulfid wird auch durch Rösten nicht vollständig wieder in Sulfat übergeführt. Das Vorhandensein von Baryumsulfid ist leicht an dem Geruche nach Schwefelwasserstoff, welcher beim Uebergiessen der Filterasche mit

---

[1]) Siehe R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 56.

[2]) Durch Anwesenheit mancher Salze scheint das kalt gefällte Baryumsulfat diese unangenehmen Eigenschaften zu verlieren. In diesem Sinne scheinen z. B. Tetrathionate und Ammoniumchlorid zu wirken. (Nicht veröffentlichte, aber auch nicht genügend bearbeitete Versuche von Meineke und von Ripper; vergl. § 482, Nr. 9.)

[3]) Vergl. hierüber: H. Rose: *Pogg. Ann.* **113** (1861), 627; A. Mitscherlich: *J. prakt. Ch.* **83** (1861), 456; R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 52; Brügelmann: *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 19; Th. W. Richards und H. G. Parker: *Z. anorg. Ch.* **8** (1895), 413.

[4]) Marsh: *Z. anal. Ch.* **29** (1890), 687; *Ch. N.* **59** (1889), 309.

verdünnter Salzsäure frei wird, zu erkennen. Die Menge des sich bildenden Baryumsulfides ist, wie leicht erklärlich, grösser, wenn man das Filter verascht, ohne den Niederschlag abgetrennt zu haben.

Enthält die Sulfatlösung Nitrate, Chlorate u. s. w., so gelingt es nie, einen Niederschlag zu erhalten, dessen Gewicht der Menge des zu bestimmenden Sulfates entspricht: man wird letzteres stets zu hoch finden. Diesen Fall, der verhältnissmässig nicht oft vorkommt, wollen wir weiter unten besprechen, nachdem wir zunächst den Fall berücksichtigen, dass die Sulfatlösung an fremden Substanzen Chloride, auch wohl Acetate, und Kaliumverbindungen enthielt, und dass der geglühte Niederschlag durch Kalium- und Baryumchlorid, welche durch Auswaschen nicht zu entfernen waren, und durch Baryumsulfid verunreinigt ist.

Es ist klar, dass man eine Reinigung des Glühproductes nicht durch Auskochen mit heissem Wasser vornehmen kann, weil dieses wohl die beiden erstgenannten Salze, gleichzeitig aber auch Baryumsulfid entfernen und somit ein zu niedriges Resultat veranlassen würde.

Wollte man das Glühproduct durch Behandeln mit Schwefelsäure reinigen, um das Baryumsulfid in Sulfat überzuführen, so würde man gleichzeitig auch das vorhandene Baryumchlorid in Sulfat umwandeln, und das Resultat würde zu hoch ausfallen.

M. Ripper[1]) hat daher das folgende Verfahren vorgeschlagen, nach welchem man den Niederschlag ohne Gefahr direct mit dem Filter rösten kann. Man setzt zu dem Glühproducte tropfenweise Bromwasser, bis dasselbe seine gelbe Farbe nicht mehr verliert, und führt hierdurch das Baryumsulfid in Sulfat über. Dann setzt man einige Cubikcentimeter destillirtes Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Bromüberschuss verjagt ist; nach Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Salzsäure fährt man noch einige Zeit (10 Minuten) mit dem Erwärmen fort. Alsdann filtrirt man und wäscht gut mit heissem Wasser aus. Schliesslich wird die saure Flüssigkeit durch ein kleines Filter gegossen, der Niederschlag im Tiegel mit heissem Wasser durch Decantation einige Male ausgewaschen, das ausgewaschene kleine Filter in den Tiegel zurückgebracht, getrocknet und verascht. Nach Befeuchten mit einem Tropfen Bromwasser oder verdünnter Schwefelsäure wird geglüht und hierauf gewogen.

Sind in der zu fällenden Sulfatlösung gewisse Verbindungen, namentlich Chlorate oder Nitrate, vorhanden, so gelingt es, wie schon oben gesagt, auch nach dem soeben beschriebenen Verfahren nicht, ein genügend reines Glühproduct zu erhalten. Wenn möglich, wird man dafür Sorge tragen, dass diese schädlichen Substanzen vor der Fällung zerstört oder in irgend einer anderen Weise entfernt werden; ist das aus irgend einem Grunde nicht ausführbar, so muss man zur Reinigung des Niederschlages ein anderes Verfahren anwenden. Am besten erreicht man das gewünschte Ziel wohl in folgender Weise: Man schmilzt den geglühten

[1]) *Z. anorg. Ch.* **2** (1892), 36.

Niederschlag mit der vier- bis fünffachen Menge Natriumcarbonat und erhält das Gemisch 15 bis 20 Minuten im Fluss. Die geschmolzene Masse entfernt man aus dem Tiegel, behandelt sie in einer Platinschale mit Wasser und einer reichlichen Menge Salzsäure, fügt zwei Tropfen Baryumchlorid hinzu und dampft auf dem Wasserbade fast zur Trockne ein; dann befeuchtet man den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, nimmt mit heissem Wasser auf und filtrirt.

In technischen Betrieben sind häufig Sulfatbestimmungen in derselben Art von Substanz auszuführen, bei welchen es genügt, ein annähernd genaues Resultat, aber dieses möglichst schnell zu erhalten. Für diesen Zweck und speciell für die Bestimmung der Schwefelsäure in für den Handel bestimmter Salzsäure ist in Vorschlag gebracht, das gefällte Baryumsulfat nicht zu wägen, sondern sein scheinbares Volumen zu ermitteln[1]) (vergl. § 74).

B. Durch Titrimetrie.

1704. Im Allgemeinen beruhen die titrimetrischen Verfahren, welche wir anführen werden, wie das gewichtsanalytische Verfahren auf einer Fällung durch ein Baryumsalz. Die Anwendung von Bleisalzen zu gleichem Zwecke ist wiederholt versucht[2]); wir werden auch ein auf der Fällung durch Bleinitrat beruhendes Verfahren anführen, es hat aber nur wenig Anklang gefunden.

1705. I. **Durch Baryumchlorid. Directe Titrirung**[3]). Man lässt in saure und kochende Sulfatlösung so lange eine titrirte Lösung von Baryumchlorid fliessen, bis sich ein Niederschlag nicht mehr bildet. So einfach und genau das Verfahren auch erscheint, praktisch hat es sich nicht bewährt, weil die Endreaction zu schwer zu erkennen ist.

Für die Bestimmung kleiner Sulfatmengen, z. B. in Trinkwässern, ist seine Anwendung in der Form, welche wir „Reihentitrirung" genannt haben (§ 222), in Vorschlag gebracht[4]).

Bisweilen will man nur erfahren, dass die Menge vorhandenen Sulfats eine gewisse Höhe nicht übersteigt, z. B. bei Weinanalysen; in diesem Falle setzt man zu einer bestimmten Menge der Flüssigkeit so viel titrirte Baryumchlorid-Lösung, als dem zulässigen Maximum genau entspricht, lässt abklären und versucht, ob in der klaren Flüssigkeit durch einen weiteren Zusatz des Reagens noch ein Niederschlag entsteht.

Die titrirte Lösung von Baryumchlorid wird nach der directen

---

[1]) Rürup: *Ch.-Z.* **18** (1894), 225.

[2]) Vergl. Levol: *Bull. de la Soc. d'Encouragement* **1853**, 220.

[3]) Gay-Lussac: *Ann. de ch. et de phys.* **39** (1828), 337; Wildenstein: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 432; Brügelmann: das. **16** (1877), 19; vergl. auch Th. W. Richards und H. G. Parker: *Z. anorg. Ch.* **8** (1895), 413.

[4]) Müller: *B.* **3** (1870), 881; Houzeau: *C. r.* **87** (1878), 109.

Methode bereitet; das krystallisirte, abzuwägende Salz entspricht der Formel $BaCl_2$, 2 H_2O.

1706. II. **Durch Baryumchlorid. Zurücktitrirung.** Man giebt zu der Sulfatlösung titrirte Baryumchlorid-Lösung im Ueberschuss und ermittelt den Ueberschuss durch eine titrirte Lösung von Kaliumchromat[1]) (siehe § 489). Man könnte diesem Verfahren auch die Form des folgenden geben.

Liegt ein genau neutrales Alkalisulfat vor, so kann man den Ueberschuss an Baryumchlorid auch mittels einer titrirten Lösung von Natriumcarbonat, unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator, bestimmen: sobald alles Baryum gefällt ist, färbt sich die Lösung roth[2]).

1707. III. **Durch Bleinitrat.** Zurücktitrirung. Ein dem vorigen ganz analoges Verfahren besteht darin, dass man das Sulfat durch eine bekannte Menge von Bleinitrat fällt, dem Filtrate des entstandenen Bleisulfats eine dem angewandten Bleinitrate genau äquivalente Menge Kaliumchromat zusetzt und dann den Ueberschuss von Kaliumchromat bestimmt, welcher, wie die folgenden Formeln zeigen, dem zu bestimmenden Sulfate genau äquivalent ist:

$$Na_2SO_4 + n\,Pb(NO_3)_2 = 2\,NaNO_3 + PbSO_4 + (n-1)\,Pb(NO_3)_2,$$
$$(n-1)\,Pb(NO_3)_2 + n\,K_2CrO_4 = (n-1)\,PbCrO_4 + 2\,(n-1)\,KNO_3 + K_2CrO_4.$$

H. Schwarz, von welchem dieses Verfahren herrührt[3]), titrirte das Kaliumchromat durch ein Ferrosalz zurück (§§ 527 ff.); natürlich kann man auch die anderen Mittel, welche wir kennen gelernt haben, z. B. das jodometrische Verfahren, anwenden.

1708. IV. **Durch Silbernitrat.** Das Verfahren besteht darin, dass man das Sulfat in Chlorid umwandelt und dieses durch titrirtes Silbernitrat bestimmt. Es ist nur auf nicht saure Alkalisulfate (und natürlich nur bei Abwesenheit von Chloriden) anwendbar. Die Umwandlung in Chlorid führt man durch Behandeln des Sulfates mit Baryumchlorid in geringem Ueberschusse aus:

$$K_2SO_4 + x\,BaCl_2 = 2\,KCl + BaSO_4 + (x-1)\,BaCl_2.$$

Den Ueberschuss von Baryumsalz fällt man unmittelbar darauf durch Ammoniumcarbonat:

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3 + 2\,NH_4Cl,$$

entfernt durch Filtration das Sulfat und das Carbonat des Baryums, dampft zur Trockne ein und verjagt das Ammoniumchlorid durch Glühen[4]).

Das Verfahren ist zu umständlich und langwierig, um praktisch zu sein, auch ist seine Genauigkeit nicht zweifellos. Um es auf saure Sulfate und auf Sulfate von Schwermetallen anwenden zu können, muss man die Substanz vorher mit Natriumcarbonat behandeln.

---

[1]) Siehe Hempel: *Z. anal. Ch.* **14** (1875), 17; Wildenstein: das. **1** (1862), 323.

[2]) Sidersky: *Mon. sc. de Quesneville* [4] **2** (1888), 1132; Gawalowski: *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 725.

[3]) *Nachträge zur prakt. Anleitung zu Maassanalysen* (1853), S. 34.

[4]) White: *Ch. N.* **57** (1888), 165.

1709. V. **Durch Baryumchromat**[1]). Das Verfahren beruht auf folgender Reaction:

$$M_2SO_4 + x\,BaCrO_4 = BaSO_4 + (x-1)\,BaCrO_4 + M_2CrO_4.$$

Der Ueberschuss von Baryumchromat wird mit dem Sulfate durch Filtration entfernt und das lösliche Chromat, dessen Menge derjenigen des zu bestimmenden Sulfates äquivalent ist, wird jodometrisch oder in anderer Weise bestimmt.

Da sich das feste Baryumchromat mit dem Sulfate nur langsam und vielleicht unvollständig umsetzen würde, so wendet man es in Salzsäure gelöst an und neutralisirt alsdann. Die Lösung bereitet man, indem man im Ueberschuss bemessenes Chromat mit Normalsalzsäure digerirt (Andrews); sie enthält 2 bis 4 % Chromat[2]).

Es ist selbstverständlich, dass das Baryumchromat rein, namentlich von fremden Baryumsalzen und löslichen Chromaten frei sein muss.

Zur Ausführung des Verfahrens verdünnt man die Sulfatlösung so, dass sie nicht mehr als 2 % SO_3 enthält, neutralisirt sie annähernd und erhitzt sie zum Kochen; dann setzt man nach und nach Baryumchromatlösung hinzu, bis ein Ueberschuss davon vorhanden ist, und lässt noch einige Zeit kochen. Zu der heissen Flüssigkeit setzt man Calciumcarbonat, welches von Sulfat und Salzen des Baryums und Strontiums frei sein muss, bis die Entwickelung von Kohlensäure aufhört, und unterhält das Kochen noch eine bis zwei Minuten.

Nun entfernt man das Baryumsulfat nebst dem im Ueberschuss zugesetzten Baryumchromat und Calciumcarbonat durch Filtration der noch heissen Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag aus, bis das Waschwasser farblos abläuft.

Zu dem Filtrate setzt man Kaliumjodid und für 100 cc Flüssigkeit 5—7 cc rauchende Salzsäure und titrirt schliesslich das ausgeschiedene Jod mit Hyposulfit (§ 531).

An Stelle von Calciumcarbonat kann man zur Neutralisation auch Ammoniak anwenden; man setzt von diesem Reagens einen geringen Ueberschuss hinzu, welchen man durch Kochen entfernt. In Gegenwart

[1]) H. Quantin: *C. r.* **103** (1886), 402; *Bull. Soc. ch.* [3] **1** (1889), 21; Launcelot W. Andrews: *Am. ch. J.* **11** (1889), 567. Später ist das Verfahren von einigen Autoren nochmals erfunden worden, z. B. Stolle: *Z. angew. Ch.* **1892**, 234; Farnsteiner: *Ch.-Z.* **16** (1892), 182. Aelter als alle diese Veröffentlichungen ist diejenige von H. Schwarz (*Nachträge zur prakt. Anleitung zu Maassanalysen* (1853), S. 33); aber seine Versuche, bei welchen er zur Neutralisation Ammoniak anwandte, gaben ihm keine genauen Resultate, weshalb er das Verfahren verliess und durch ein complicirteres ersetzte.

[2]) Nach von Asboth (*Ch.-Z.* **16** (1892), 922) ist die Lösung von Baryumchromat in Salzsäure, welche Stolle vorgeschlagen hat, in Folge einer Bildung von Chromichlorid schneller Veränderung unterworfen, so dass ein nach fünf Tagen ausgeführter Versuch ein um 45 % falsches Resultat gab. Es ist noch zu prüfen, ob sich die nach Andrews bereitete Lösung ebenso verhält; das wird von der Stärke der Säure abhängen, vielleicht ist auch das Sonnenlicht von Einfluss.

von Eisen, Nickel oder Zink verdient das Ammoniak den Vorzug; denn wenn man in diesem Falle Calciumcarbonat verwenden würde, so würden basische Chromate des Eisens, Nickels oder Zinks gefällt, wodurch das Resultat falsch werden müsste.

Statt zu filtriren und auszuwaschen kann man auch, nach Fällung in einem geaichten Kolben, das Chromat in einem aliquoten Theile der durch Absitzen des Niederschlages geklärten oder unter Anwendung partieller Filtration filtrirten Flüssigkeit bestimmen.

1710. VI. **Durch indirecte Alkalimetrie.** Dieses Verfahren ist dem vorigen analog. Man neutralisirt die Sulfatlösung, welche nur Alkalisalze enthalten darf, ganz genau mit einem Alkali-Carbonate oder -Hydrate; dann lässt man nach einander unter Umrühren eine titrirte Baryumchloridlösung im Ueberschuss und ein genau gleiches Volumen einer genau äquivalenten Lösung von Natriumcarbonat hinzufliessen; der sich vollziehende Vorgang ergiebt sich aus folgenden Formeln:

$$x\,Na_2SO_4 + m\,BaCl_2 = x\,BaSO_4 + 2x\,NaCl + (m-x)\,BaCl_2;$$
$$(m-x)\,BaCl_2 + m\,Na_2CO_3 = (m-x)\,BaCO_3 + 2(m-x)\,NaCl + x\,Na_2CO_3.$$

Nachdem Baryumcarbonat und Baryumsulfat durch Filtration entfernt sind, enthält das Filtrat diejenige Menge Natriumcarbonat, welche genau der Menge des angewandten Sulfates entspricht. Man bestimmt diese Menge alkalimetrisch mittels einer titrirten Lösung von Schwefel- oder Salzsäure (§§ 328 u. 329).

Die Lösungen von Baryumchlorid und Natriumcarbonat werden nach der directen Methode bereitet. Es ist nicht erforderlich, dass ihre Titer genau bekannt sind: aber sie müssen einander genau, Volumen für Volumen, entsprechen. Unumgänglich nöthig ist daher, dass man sich durch einen besonderen Versuch davon überzeugt, dass gleiche Volumina von ihnen zusammengemischt ein neutrales und durch einige Tropfen Schwefelsäure sich nicht trübendes Filtrat geben.

C. Durch Gasometrie.

1711. Durch Vermittelung von Wasserstoffsuperoxyd[1]). Dieses interessante Verfahren ist noch wenig geprüft und über seinen Werth gehen die Meinungen aus einander. Die mässig saure Sulfatlösung bringt man in einen geaichten Kolben von 100 cc, fällt sie durch eine salzsaure Lösung von Baryumchromat (siehe § 1709), lässt eine halbe Stunde absitzen und fügt so viel Wasser hinzu, dass das Volumen auf etwa 90 cc kommt; nun setzt man Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und füllt mit Wasser zu 100 cc auf. Nach partieller Filtration entnimmt man 25 oder 50 cc des Filtrates, säuert sie mit 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen Säure auf 5 Volumen Wasser) an und bestimmt das Chromat gasometrisch durch Wasserstoffsuperoxyd (§ 541).

[1]) A. Baumann: *Z. angew. Ch.* **1891**, 139 u. 450; Marchlewski: das. 392.

Bestimmung der Schwefelsäure.

1712. Alle im Vorstehenden angegebenen Verfahren zur Bestimmung der Sulfate können auch auf die Bestimmung der Schwefelsäure angewandt werden. Vorzugsweise benutzt man aber für diese, sowie überhaupt für die im Handel vorkommenden Säuren, die titrimetrischen und densimetrischen Verfahren, ohne indessen die Gewichtsanalyse auszuschliessen (vergl. §§ 1451 ff.)

A. Durch Wägung.

1713. I. **Durch Bleioxyd.** Man tarirt eine Schale, welche fein verriebenes und frisch ausgeglühtes Bleioxyd im Ueberschuss enthält, lässt die zu analysirende Säure hineinfliessen und dampft zur Trockne; dann spült man die Schalenwand mit Wasser ab, um die eventuell auf ihr haften gebliebene Säure mit dem Oxyde zu vereinigen, dampft nochmals zur Trockne, glüht mässig und wägt:

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

Die Gewichtszunahme ergiebt das Gewicht des Schwefelsäureanhydrides, welches der vorhanden gewesenen Säuremenge entspricht.

Das Verfahren ist sehr genau und kann zur Bestimmung des Titers einer alkalimetrisch zu benutzenden Schwefelsäure (§ 328) angewandt werden.

1714. II. **Durch Natriumcarbonat.** Thorpe[1]) benutzt ein auf demselben Principe beruhendes, aber weniger praktisches Verfahren. Er wendet wasserfreies Natriumcarbonat an:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Die Gewichtszunahme, welche der Differenz der Molekülgewichte von Na_2CO_3 und Na_2SO_4 entspricht, ist der Menge der Schwefelsäure proportional und gestattet die Berechnung der letzteren.

1715. III. **Durch Ammoniak**[2]). Man bringt eine abgemessene Menge der Säure in eine tarirte Schale, oder besser in einen tarirten, kleinen, leichten Kolben mit weitem und ganz kurzem Halse, welcher einen sehr leichten, eingeschliffenen Stopfen trägt (sog. Glycerinkölbchen), setzt Ammoniak hinzu, gerade bis zur alkalischen Reaction, und dampft alsdann zur Trockne. Das Product ist neutrales und wasserfreies Ammoniumsulfat, welches man im Luftbade auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten wägt.

Das angewandte Ammoniak muss sehr rein sein.

---

[1]) *Quantitative chemical Analysis*, 2. Ed. (London 1877), S. 135.

[2]) Weinig: *Z. angew. Ch.* **1892**, 204; Eckenroth: *Pharm. Z.* **37** (1892), 317. De Koninck hat das Verfahren gelegentlich der Titrirung einer alkalimetrischen Lösung geprüft (§ 328) und einfach und genau gefunden. Siehe auch Schaffgotsch. *Pogg. Ann.* **108** (1859), 64, und C. G. Hopkins: *J. Am. ch. Soc.* **23** (1901), 127.

B. Durch Titrimetrie.

1716. Durch Acidimetrie. Man wägt oder misst eine geeignete Menge der zu prüfenden Säure ab und lässt sie (wenn die Säure concentrirt und ganz besonders, wenn sie rauchend ist[1]), mit Vorsicht) in Wasser fliessen; dann bestimmt man sie acidimetrisch, am besten mit einer Lösung von Kalihydrat (§ 344). Man kann alle Indicatoren anwenden; gewöhnlich benutzt man Phenolphtaleïn.

Die acidimetrische Flüssigkeit soll man nicht zu schwach wählen, etwa $^1/_{10}$ normal, oder, wenn man Methylorange als Indicator wählt, normal.

C. Durch Densimetrie.

1717. Es giebt verschiedene Tabellen, welche die specifischen Gewichte von Gemischen von Schwefelsäure und Wasser und den entsprechenden H_2SO_4-Gehalt dieser Gemische angeben. Die neueste ist von Lunge und Isler[2]) berechnet; wir geben aus ihr einen kurzen Auszug.

Specif. Gew.	H_2SO_4 %	Specif. Gew.	H_2SO_4 %	Specif. Gew.	H_2SO_4 %	Specif. Gew.	H_2SO_4 %
1,00	0,09	1,22	29,84	1,44	54,07	1,66	73,64
1,02	3,03	1,24	32,28	1,46	55,97	1,68	75,42
1,04	5,96	1,26	34,57	1,48	57,83	1,70	77,17
1,06	8,77	1,28	36,87	1,50	59,70	1,72	78,92
1,08	11,60	1,30	39,19	1,52	61,59	1,74	80,68
1,10	14,35	1,32	41,50	1,54	63,43	1,76	82,44
1,12	17,01	1,34	43,74	1,56	65,08	1,78	84,50
1,14	19,61	1,36	45,88	1,58	66,71	1,80	86,90
1,16	22,19	1,38	48,00	1,60	68,51	1,82	90,05
1,18	24,76	1,40	50,11	1,62	70,32		
1,20	27,32	1,42	52,15	1,64	71,99		

Ueber 1,82 verändert sich die Dichte der Säure zu wenig, als dass man von ihrer Bestimmung zur Analyse der Säure Nutzen ziehen könnte. Bei sehr hohen Concentrationen tritt die Erscheinung auf, welche wir auch hinsichtlich der Essigsäure kennen gelernt haben (vergl. § 272): das Maximum des specifischen Gewichtes liegt nicht bei der reinen 100 %igen Säure, sondern bei der Säure von 97,70 % (sp. G. 1,8415).

Die Säure von 99,95 % und diejenige von 94,80 % haben dasselbe specifische Gewicht: 1,8385 (vergl. § 272).

[1]) Siehe Cl. Winkler: *Prakt. Uebungen in der Maassanalyse*, 2. Aufl. (1898), S. 56 f.

[2]) *Z. angew. Ch.* **1890**, 133; *Z. anal. Ch.* **29** (1890), 669. Spec. Gewicht der Säure bei 15° bezogen auf Wasser von 4° als Einheit; die Gewichte auf Luftleere reducirt. Vergl. über die von Lunge und Isler angegebenen Werthe H. Droop-Richmond: *Ch. N.* **69** (1894), 236. S. auch S. V. Pickering: *Ch. N.* **64** (1891), 1 u. 311.

Scheidungsverfahren.

Schwefelsäure und Sulfat.

1718. I. **Durch Alkohol**[1]). Man dampft die Flüssigkeit, welche das Gemisch von freier Säure und Sulfat enthält, auf dem Wasserbade ab; der mit absolutem Alkohol aufgenommene Rückstand giebt ein Filtrat, welches die freie Säure enthält; die Sulfate sollen ungelöst bleiben.

1719. II. **Durch Acidimetrie.** Nachdem man die Gesammtmenge SO_3 bestimmt hat, titrirt man eine neue Probe acidimetrisch; man erhält so die Menge der freien Säure und kann aus der Differenz das Sulfat berechnen.

1720. Bemerkung. Die Gegenwart von Schwermetallen, deren Salze saure Reaction haben und durch Wasser mehr oder weniger zersetzt werden, ferner von Alkalimetallen, welche saure Salze bilden, endlich die Gegenwart von anderen Salzen als Sulfate und von anderen Säuren als Schwefelsäure macht die Lösung der Aufgabe oft ganz oder fast unmöglich[2]).

Schwefelsäure und Schwefelsäure-Anhydrid[3]).

1721. Dieser Fall kommt nur bei der Analyse der käuflichen rauchenden Schwefelsäure vor. Die Lösung der Aufgabe wird complicirter, wenn das Product ausserdem noch schweflige Säure enthält, was gewöhnlich der Fall ist.

In Abwesenheit der letzteren bestimmt man die Gesammtmenge von SO_3, am besten und genauesten acidimetrisch, und erhält das Wasser aus der Differenz; dann berechnet man aus diesem die entsprechende Menge H_2SO_4 und findet schliesslich die Menge SO_3 wiederum durch Differenz.

In Gegenwart von schwefliger Säure, oder richtiger ausgedrückt, was in diesem Falle von besonderer Wichtigkeit für die Berechnung ist, von Schwefligsäure-Anhydrid, bestimmt man dieses durch einen besonderen Versuch (§ 1723) und stellt die gefundene Menge in die Rechnung ein.

Sulfate und Sulfite.

1722. Man zerlegt das Sulfit, indem man die Lösung bei Luftabschluss mit Salzsäure behandelt und unter Zuleitung eines Kohlen-

[1]) A. Girard: *C. r.* **58** (1864), 515.

[2]) Die Lösung der Aufgabe ist oft von grosser Wichtigkeit bei der Analyse von Producten der chemischen Industrie. Ueber die Verfahren zur Bestimmung der freien Schwefelsäure in Aluminiumsulfat ist eine kritische Zusammenstellung in *Z. anal. Ch.* **29** (1890), 73 gegeben; siehe auch G. Lunge und H. von Keler: *Z. angew. Ch.* **1894**, 672; über Analyse des käuflichen Natriumsulfates vergl. De Koninck: *R. univ. d. M.* [1] **35** (1874), 366 u. **39** (1876), 394; über die Analyse des Essigs ist Ausführlicheres in den Handbüchern der technischen Analyse nachzuschlagen.

[3]) G. Lunge: *Z. angew. Ch.* **1895**, 221. Ueber die Analyse der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäure-Anhydrids siehe auch Rosenlecher: *Z. anal. Ch.* **37** (1898), 209; ferner Cl. Winkler: *Prakt. Uebungen in der Maassanalyse*, 2. Aufl. (1898), S. 56 f.

säurestromes kocht, bis die Dämpfe Jodstärke nicht mehr entfärben. In dem Destillate kann man die schweflige Säure und im Rückstande die Schwefelsäure bestimmen.

Statt der Zerlegung durch Salzsäure und Bestimmung der schwefligen Säure in dem Destillate kann man das Sulfit noch sicherer direct titrimetrisch bestimmen (§ 1688).

Ein drittes Verfahren der Scheidung kann darauf beruhen, dass man einerseits das Sulfat nach Austreibung der schwefligen Säure, wie soeben angegeben, und andererseits den Gesammt-Schwefel nach Ueberführung der Sulfite in Sulfate (§ 1686) bestimmt; die Sulfite ergeben sich dann aus der Differenz.

Umgekehrt kann man auch die Sulfate aus der Differenz erhalten, wenn man einerseits die Sulfite (titrimetrisch) und andererseits den Gesammt-Schwefel bestimmt.

Schwefelsäure und Schwefligsäure-Anhydrid.

1723. Die Aufgabe dieser Scheidung wird u. a. bei der Analyse von Gasen, welche beim Rösten geschwefelter Erze (Pyrit, Blende etc.) entweichen, gestellt. Man bestimmt in ihnen einerseits das Schwefligsäure-Anhydrid jodometrisch (§ 1681) und andererseits die Gesammt-Acidität nach Absorption durch eine titrirte Lösung von Kalihydrat, unter Anwendung eines geeigneten Indicators (§ 1677).

Die Ausführung der Aciditäts-Bestimmung ist derjenigen bei der Bestimmung der schwefligen Säure durch Jod analog[1]), d. h. man lässt das Gas durch eine bekannte Menge Alkalihydrat absorbiren und bestimmt den Ueberschuss alkalimetrisch.

Statt der Acidität kann man auch den Gesammt-Schwefel bestimmen, indem man ein abgemessenes Volumen des zu analysirenden Gasgemisches in einem oxydirenden Reagens (z. B. Bromwasser oder besser alkalisches Wasserstoffsuperoxyd) auffängt und die so erhaltene Flüssigkeit mit Baryumchlorid fällt.

Sulfate und Hyposulfite.

1724. Man bestimmt das Hyposulfit, ohne das Sulfat abgeschieden zu haben, am besten durch eine titrirte Lösung von reinem[2]) Jod, und alsdann, in derselben Probe, das Sulfat durch Fällung mittels Baryumchlorid. Letztere Fällung bewirkt man in der Kälte in der nur ganz schwach sauren Flüssigkeit; das unter diesen Umständen erhaltene Baryumsulfat setzt sich sehr schnell ab, kann nach kurzer Zeit filtrirt werden und lässt sich leicht mit kaltem Wasser, welchem man anfänglich eine sehr geringe Menge Salzsäure zusetzen kann, auswaschen.

[1]) G. Lunge: *Z. angew. Ch.* **1890**, 563.

[2]) Das Jod muss namentlich frei von Cyan sein, weil das Hyposulfit in neutraler Lösung durch Cyanjod zu Sulfat oxydirt wird (vergl. Meineke: *Z. anorg. Ch.* **2** (1892), 157).

Eine andere Combination von Verfahren für diese Scheidung besteht darin, dass man in einer Probe das Hyposulfit nach irgend einem Verfahren, ausgenommen jedoch durch Oxydation, bestimmt, und in einer anderen Probe zunächst das Hyposulfit durch Kochen mit Salzsäure unter Einleitung eines Kohlensäurestromes zerlegt und sodann im Rückstande das Sulfat bestimmt.

Endlich kann man in einer Probe das Hyposulfit und in einer anderen Probe, nach Oxydation des Hyposulfites, den Gesammt-Schwefel bestimmen. Die beiden erstgenannten Combinationen sind jedoch vorzuziehen, weil man durch sie das Gewicht jeder einzelnen der beiden Salzarten erhält und weil man Bestimmungen durch die Differenz möglichst vermeiden sollte.

Bemerkung. Da die Hyposulfite der Alkalimetalle Baryumsulfat merklich lösen, kann man das Sulfat nicht direct durch Baryumchlorid fällen, sondern muss vorher die Hyposulfite zerstören[1]).

Sulfat, Sulfit, Hyposulfit und Sulfid.

1725. Die Bestimmung dieser vier Salzarten in einem Gemische löslicher Verbindungen lässt sich in folgender Weise ausführen:

1. Man behandelt die Lösung bei Luftabschluss mit Cadmiumcarbonat (§ 1702), durch welches das Sulfid gefällt wird. In dem Niederschlage bestimmt man den Schwefel. Das Filtrat wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht, und von dieser Flüssigkeit werden aliquote Theile weiter behandelt.

2. Einen dieser aliquoten Theile erhitzt man mit Salzsäure unter Einleiten von Kohlensäure bis zur vollständigen Zersetzung des Sulfites und Hyposulfites und bis zur vollständigen Austreibung des Schwefligsäure-Anhydrids; um den ausgeschiedenen Schwefel zu entfernen, filtrirt man und bestimmt im Filtrate das Sulfat.

3. In einem zweiten Theile des Filtrates führt man das Sulfit und Hyposulfit durch Wasserstoffsuperoxyd oder in anderer Weise in Sulfate über und bestimmt den Gesammt-Schwefel, welcher sowohl im Sulfat als auch in den beiden anderen Salzen vorhanden war.

4. In einem dritten Theile bestimmt man das Hyposulfit durch Silbernitrat (§ 1664).

Zieht man von dem in 3 erhaltenen Schwefel denjenigen des Sulfates und denjenigen des Hyposulfites ab, so erhält man den Schwefel, welcher dem Sulfite entspricht.

Statt das Hyposulfit direct zu bestimmen, kann man auch in einem Theile des vom Sulfid befreiten Filtrates die Jodmenge ermitteln, welche erforderlich ist, um das Sulfit in Sulfat und das Hyposulfit in Tetrathionat überzuführen. Unter Berücksichtigung des Gesammt-Schwefels und des Sulfates hat man jetzt alle Grundlagen, um Sulfit und Hyposulfit zu berechnen (§ 1696).

[1]) Dobbin: *Pharm. J. and Trans.* [3] **40** (1900), 182.

Durch diesen besonders ausgeführten Versuch lassen sich die durch die anderen Verfahren erhaltenen Resultate controlliren.

Endlich kann man in aliquoten Theilen des vom Sulfid befreiten Filtrates (1) das Hyposulfit und das Sulfit nach dem von W. Autenrieth und A. Windaus angegebenen Verfahren (§ 1697) jodometrisch bestimmen.

Sulfat und unlösliches Sulfid.

1726. Um den in einer Substanz als Sulfat (Baryumsulfat ausgenommen) enthaltenen und den in ihr in Form eines Sulfides vorhandenen Schwefel zu bestimmen, behandelt man das Gemisch mit einer Lösung von Natriumcarbonat, welches nur die Sulfate zersetzt. Durch Filtration trennt man das gelöste Natriumsulfat von dem ungelöst gebliebenen Sulfide.

Dieser Fall kommt bei der Analyse von pyrithaltigen Steinkohlen, Cokes u. s. w., und von einigen Erzen, z. B. Bleiglanz mit Anglesit, vor.

Sulfat und Fluorid.

1727. A. **Die Substanz ist in Wasser löslich.** Man fällt das Fluorid durch Calciumchlorid, unter Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses von diesem Reagens, um nicht Calciumsulfat zu fällen. In dem Filtrate bestimmt man das Sulfat.

1728. B. **Die Substanz ist in Wasser unlöslich.** In der Natur findet man den Flussspat häufig mit Schwerspat vermischt. In diesem und in ähnlichen Fällen bestimmt man das Fluor, indem man es als Siliciumfluorid frei macht (§ 1583 und § 1584), oder indem man, wenn die anwesenden fremden Stoffe es gestatten, das Calciumfluorid in Sulfat überführt (§ 1585). In letzterem Falle darf vor Allem keine Kieselsäure zugegen sein.

Zur Bestimmung des Sulfates kann man in folgender Weise verfahren: Die Substanz wird durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufgeschlossen; die Masse nimmt man mit Wasser auf und filtrirt. Das Filtrat wird nach Zusatz von Salzsäure in einer Platinschale abgedampft, um das Alkalifluorid zu zersetzen; im Abdampfrückstande hat man das Sulfat, welches man in gewohnter Weise bestimmt.

Sulfat und Sulfocyanid.

1729. Man kann das Sulfat in Gegenwart von Sulfocyanid durch Baryumchlorid bestimmen. Andererseits hindert die Gegenwart von Sulfat nicht die Bestimmung des Sulfocyanides durch Silbernitrat auf gewichtsanalytischem oder auf titrimetrischem Wege.

Man kann auch in einer Probe das Sulfat und dann in einer zweiten Probe, nachdem das Sulfocyanid oxydirt worden ist (§ 1567),

den Gesammt-Schwefel bestimmen: die Menge des Sulfocyanides ergiebt sich aus der Differenz.

Sulfat und Ferricyanid, Ferrocyanid oder Cyanid.

1730. Für die Bestimmung des Sulfates und der Cyanverbindungen wendet man besondere Proben der zu analysirenden Substanz an. Das Sulfat wird durch Baryumchlorid bestimmt; für die in der zweiten Probe auszuführende Bestimmung der Cyanide ist die Anwesenheit von Sulfat belanglos.

Sulfat und Chlorid, Bromid oder Jodid.

1731. Das einfachste Verfahren besteht in Bestimmung des Sulfates und der Halogenverbindungen in getrennten Proben.

Für die Scheidung von Chlorid sind alle Verfahren der Sulfatbestimmung gleich gut geeignet, bei der Scheidung von Bromid und namentlich von Jodid muss man aber behufs der Sulfatbestimmung die Anwendung von Chromaten vermeiden.

Eine wirkliche Scheidung in einer einzigen Probe lässt sich ebenfalls ausführen, indem man zuerst entweder das Sulfat durch Baryumnitrat oder die Halogenverbindungen durch Silbernitrat fällt.

Schwefelsäure und Metalle.

1732. Im Allgemeinen stehen die Bestimmungen der Schwefelsäure und der Metalle einander nicht hinderlich im Wege. In manchen besonderen Fällen verlangt aber die Natur des Metalles eigenartige Verfahren.

1733. Eisen[1]). Die Scheidung von Schwefelsäure und Eisen ist eine in der Praxis häufig zu lösende Aufgabe, z. B. bei der Analyse der Pyrite und bei der Bestimmung des Schwefels in Eisenerzen oder in Eisensorten, wenn die zu untersuchenden Substanzen mit oxydirenden Lösungsmitteln behandelt worden waren. In diesen und ähnlichen Fällen enthalten die Lösungen den zu bestimmenden Schwefel als Schwefelsäure

[1]) Siehe G. Lunge: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 419; *Z. angew. Ch.* **1889**, 473, u. **1895**, 69; *Z. anorg. Ch.* **19** (1899), 454, u. **21** (1899), 194; R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 339, u. **19** (1880), 53; Jannasch und Th. W. Richards: *J. prakt. Ch.* N. F. **39** (1889), 321; G. Wyrouboff und A. Verneuil: *Bull. Soc. ch.* [3] **21** (1899), 137; G. Wyrouboff: *Bull. Soc. ch.* [3] **21** (1899), 1046; F. W. Küster und A. Thiel: *Z. anorg. Ch.* **19** (1899), 97, **21** (1899), 73, **22** (1900), 424 u. **25** (1900), 319; C. Meineke: *Bull. Assoc. belge des chim.* **13** (1899), 112 u. 278; *Z. anal. Ch.* **38** (1899), 209 u. 351; O. N. Heidenreich: *Z. anorg. Ch.* **20** (1899), 233; *Ch.-Z.* **24** (1900), 15; O. Hertling: *Z. angew. Ch.* **1899**, 274; A. Thiel: *Ch.-Z.* **23** (1899), 1015; Th. W. Richards: *Z. anorg. Ch.* **23** (1900), 383; Ostwald: *Z. physik. Ch.* **29** (1899), 340; E. A. Schneider: *Z. physik. Ch.* **10** (1892), 425; T. S. Gladding: *J. Am. ch. Soc.* **16** (1894), 398, u. **17** (1895), 397.

neben relativ grossen Mengen von Ferrichlorid. Zur Bestimmung der Schwefelsäure ist die Fällung durch Baryumchlorid das einzige anwendbare Verfahren.

Erfahrungsmässig fällt das Baryumsulfat aus Lösungen, welche irgendwie erhebliche Mengen von Ferrichlorid enthalten, selbst wenn sie stark sauer sind, stets von Eisen verunreinigt aus, und kann von diesem auch durch Auswaschen mit heisser verdünnter Salzsäure nicht befreit werden. Vielleicht wird das Eisen als basisches Sulfat mitgerissen — es verhält sich wenigstens so, als ob es so wäre — und dieses bei dem späteren Glühen unter Verflüchtigung von Schwefelsäure zersetzt; daher kommt es, dass das geglühte Product, obwohl es aus Baryumsulfat und Eisenoxyd besteht, doch ein geringeres Gewicht hat, als es, der vorhandenen Schwefelsäure entsprechend, haben müsste.

Man kann indessen ein richtiges oder fast richtiges Resultat in folgender Weise erhalten: Nachdem sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt, decantirt man vorsichtig die über ihm stehende Flüssigkeit durch ein Filter; man vermeidet dabei, soweit es nur irgend möglich, dass der Niederschlag aufgerührt wird. Nach Aufgiessen von heissem Wasser verfährt man nochmals in gleicher Weise. Dann verdampft man die Flüssigkeit, welche dem Niederschlag noch anhaftet, ganz oder fast ganz zur Trockne, bringt das Filter hinzu, wenn wesentliche Mengen des Niederschlages auf dasselbe gelangt waren, und behandelt das Ganze mit starker Salzsäure. Erscheint der Niederschlag rein weiss, so verdünnt man mit siedend heissem Wasser, setzt Baryumchlorid hinzu und bestimmt nun das Baryumsulfat in bekannter Weise.

In der Regel erhält man aber auch nach diesem Verfahren etwas zu niedrige Resultate, weil, wie es scheint, die stark salzsaure Ferrichloridlösung auch dann noch geringe Mengen von Baryumsulfat in Lösung hält, wenn bei der Fällung ein erheblicher Ueberschuss von Baryumchlorid angewandt worden war[1]). Immer wird man gut thun, den grossen Ueberschuss freier Salzsäure vor der Fällung durch Ammoniak zu neutralisiren.

Man kennt aber auch eine Anzahl anderer Verfahren, welche bezwecken, den Einfluss des Ferrichlorides auf die Fällung aufzuheben. Sie lassen sich in drei Gruppen einreihen.

Erste Gruppe. Eliminirung des Eisens durch Fällung.

a. Verfahren von Lunge. Es besteht darin, dass man das Eisen bei etwa 70—80° C. mit Ammoniak fällt und 10—15 Minuten lang bei annähernd gleicher Temperatur digerirt. Nachdem das Ferrihydrat durch Filtration beseitigt und gut ausgewaschen ist, fällt man in dem schwach mit Salzsäure angesäuerten Filtrate die Schwefelsäure durch Baryumchlorid. Das Verfahren ist besonders für die Analyse der rohen Pyrite, in welchen die Menge des Eisens verhältnissmässig nicht sehr gross ist, empfohlen worden.

[1]) Vergl. R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 53.

b. Verfahren von F. W. Küster und A. Thiel. Das Eisen wird in gleicher Weise wie bei dem vorhergehenden Verfahren mit Ammoniak gefällt; dann setzt man, ohne zu filtriren, Baryumchlorid und unmittelbar darauf so viel Salzsäure hinzu, dass das gefällte Ferrihydrat gerade gelöst wird. Nach längerem Digeriren auf dem Wasserbade bestimmt man das ungelöst gebliebene Baryumsulfat.

Zweite Gruppe. Ueberführung des Ferrieisens in eine complexe Verbindung mit einer organischen Säure. Eine Anzahl dieser complexen Verbindungen zeichnet sich, wie wir bei Beschreibung der Eigenschaften der Ferrisalze kennen gelernt haben (§ 569), dadurch aus, dass die gewöhnlichen basischen Fällungsmittel auf sie ohne Einwirkung sind. T. A. Gladding hat zuerst versucht, das Mitreissen von basischem Ferrisulfat durch das Baryumsulfat durch Zusatz von Citronensäure zu verhindern, jedoch, wie er angiebt, ohne guten Erfolg. Neuerdings haben F. W. Küster und A. Thiel zu gleichem Zwecke Oxalsäure und Weinsäure angewandt. Das Verfahren besteht einfach darin, dass man zu der sulfathaltigen Lösung eine geeignete organische Säure[1]) im Ueberschusse setzt und bei Siedehitze in gewöhnlicher Weise mit Baryumchlorid fällt.

Dritte Gruppe. Reduction des Ferrichlorides zu Ferrochlorid. Frank Johnson[2]) bewirkt die Reduction durch Natriumhypophosphit. Dieses Verfahren ist wenig geeignet, weil das Reagens im Handel nicht in genügender Reinheit, namentlich nicht sulfatfrei, zu haben ist; man muss daher eine gewogene Menge desselben anwenden, von der man, durch einen blinden Versuch, weiss, eine wie grosse Menge von Baryumsulfat sie selbst gebildet hat, um dieselbe von der bei der Analyse erhaltenen Gesammtmenge Baryumsulfat in Abzug bringen zu können. Meineke wendet als Reductionsmittel granulirtes Zink[3]) an, welches den gleichzeitigen Vortheil bietet, dass es den grossen Ueberschuss freier Salzsäure neutralisirt. Man braucht nicht ängstlich darauf zu achten, dass alles Ferrisalz reducirt ist; es genügt, dass die Flüssigkeit ihre gelbe Farbe verloren hat. Nach beendigter Reduction wird filtrirt und in dem Filtrate die Schwefelsäure durch Baryumchlorid bestimmt.

Meineke hat gezeigt, dass namentlich die beiden Verfahren von Küster und Thiel sowie das von ihm angegebene Verfahren der Reduction durch Zink durchaus geeignet sind, sehr kleine Mengen von Schwefelsäure neben sehr grossen Mengen von Eisen zu bestimmen, dass sie also ganz besonders bei der Analyse von gerösteten Schwefelkiesen, von Eisenerzen, Roheisen u. dergl. mit Sicherheit angewandt werden können.

Man würde zweifellos ebenfalls ein genaues Resultat erzielen, wenn auf folgende Weise verfahren würde: Nachdem der Niederschlag so viel

---

[1]) Siehe J. Roszkowski: *Z. anorg. Ch.* **14** (1897), 1.

[2]) *Ch. N.* **70** (1894), 212.

[3]) Die Reduction wird sehr befördert, wenn man der Lösung einige Tropfen Cadmiumchlorid-Lösung zufügt (De Koninck: *Bull. Assoc. belge des chim.* **15** (1901), 158).

wie möglich vom Filter abgelöst ist, wird letzteres mit einer ein wenig Kaliumnitrat enthaltenden Lösung von Ammoniumnitrat getränkt, darauf wird es getrocknet und verascht. Die Filterasche und der Niederschlag werden in einem Platintiegel mit Kalium-Natriumcarbonat bedeckt und sodann wird bis zum Schmelzen des ganzen Inhalts erhitzt. Das Schmelzproduct wird mit Salzsäure aufgenommen und bis zur Lösung des Eisenoxyds erhitzt, worauf man einige Tropfen Baryumchlorid-Lösung hinzugiebt. Das gebildete Baryumsulfat wird auf die übliche Weise weiter behandelt[1]).

1734. Blei. Bleisulfat wird durch Behandeln mit Natriumbicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt: das Blei geht in unlösliches Carbonat über, welches durch Filtration entfernt wird, und die Schwefelsäure findet man vollständig im Filtrate als Natriumsulfat.

Auch durch Schmelzen mit einem Alkalicarbonate lässt sich das Bleisulfat zersetzen. Man nimmt die geschmolzene Masse mit Wasser auf und leitet in die Lösung kurze Zeit Kohlensäure, um Spuren gelösten Bleis auszufällen. Auch in diesem Falle geht die Schwefelsäure als Alkalisulfat in das Filtrat über, gleichzeitig mit dem Carbonat-Ueberschusse.

1735. Baryum, Strontium und Calcium. Die Sulfate dieser drei Metalle werden mit der 4- bis 5fachen Gewichtsmenge Alkalicarbonat geschmolzen; das mit Wasser behandelte Product giebt eine Lösung von Alkalisulfat und hinterlässt einen Rückstand von Carbonaten der Alkalierdmetalle, welche man auf einem Filter sammelt. Für das Calciumsulfat kann man die Alkalicarbonate (Ammoniumcarbonat eingeschlossen) auch auf nassem Wege anwenden.

---

[1]) Die Zeit fehlt mir, um dieses Verfahren einigen Versuchen zu unterwerfen. (De Koninck.)

Capitel XV.

Dreiwerthige Metalloide.

Stickstoff.

Eigenschaften des Stickstoffes.

1736. 1. Der Stickstoff nimmt mit 79,1 Volumprocenten an der Zusammensetzung der Luft Theil; man findet ihn daher in fast allen Gasgemischen, welche zur analytischen Untersuchung gelangen.

2. Der Stickstoff ist ein farbloses, unverbrennliches Gas, ohne Geruch und Geschmack, das fast so schwer wie Luft ist (sp. G. 0,97 auf Luft bezogen). Er unterhält die Verbrennung nicht; er ist in Wasser nur ausserordentlich wenig löslich: dieses nimmt unter gewöhnlichen Umständen in einem Liter nur etwa 15 cc Stickstoff auf.

3*. Der Stickstoff wird von keinem Reagens absorbirt, ausser, bei ziemlich hoher Temperatur, von Magnesium, von Lithium und von einem Gemisch aus 1 Th. Natrium, 4 Th. Magnesium und 20 Th. Kalk[1]); aber auch diese Reaction ist nicht quantitativ. Er reagirt weder mit Wasserstoff noch mit Sauerstoff[2]). Er ist ein in hervorragendem Maasse neutraler Körper.

— Wie ersichtlich, zeichnet sich dieses Gas durch negative Eigenschaften aus, ebenso wie die ihm fast immer beigesellten, neuerdings in der Luft entdeckten Elemente Argonium, Helium u. a. m., welche wir an dieser Stelle nur erwähnen wollen.

Bestimmung des Stickstoffes.

1737. Das neutrale Verhalten des Stickstoffes gegen Reagentien macht es unmöglich, ihn durch Wägung oder titrimetrisch zu bestimmen; man kann nur gasometrische Verfahren anwenden.

---

[1]) W. Hempel: *Z. anorg. Ch.* **21** (1899), 19. Es bilden sich hier Nitride, z. B. Magnesiumnitrid (Stickstoff-Magnesium), Mg_3N_2.

[2]) Lässt man jedoch durch ein Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff den elektrischen Funken schlagen, so kann sich eine gewisse Menge Salpetersäure bilden (Bunsen: *Gasometrische Methoden*). Siehe § 1739. Auch aus Stickstoff und Sauerstoff, bei Anwesenheit von Wasser, können Sauerstoffverbindungen erhalten werden.

Durch Gasometrie.

1738. Aus dem Reste oder aus der Differenz. Man kann weder direct noch indirect den Stickstoff quantitativ absorbiren lassen; noch weniger kann man ihn quantitativ auf andere Gase reagiren lassen und ihn durch Ermittelung der Contraction bestimmen. Man bestimmt ihn ausschliesslich aus dem Reste oder aus der Differenz.

Bei der Restbestimmung entfernt man nach einander alle Gase, welche den Stickstoff begleiten können, und misst den Rückstand.

Bei der Differenzbestimmung bestimmt man alle anderen in dem Gasgemische enthaltenen Bestandtheile und zieht die Menge dieser, in Procenten ausgedrückt, von 100 ab.

Scheidungsverfahren.

Stickstoff und Chlor, Sauerstoff, Wasserdampf, Ammoniak.

1739. In einem solchen Gasgemische bestimmt man die letzteren Gase durch Absorption und erhält den Stickstoff als Rückstand.

In einem Gemische von Stickstoff und Sauerstoff kann man letzteren auch durch Verbrennen mit Wasserstoff bestimmen (§ 1361); man erhält dann den Stickstoff aus der Differenz.

Wendet man das Explosionsverfahren an, indem man durch das Gemisch einen elektrischen Funken schlagen lässt, so muss man dafür sorgen, dass das Verhältniss zwischen dem Volumen des Knallgases ($2\,H_2 + O_2$) und dem der anderen nicht verbrannten Gase nicht grösser als 1 : 6 ist; anderenfalls würde man Stickstoffverbindungen und daher falsche Resultate erhalten[1]); wenn nöthig, fügt man einen Ueberschuss von Wasserstoff hinzu.

Stickstoff und Wasserstoff.

1740. I. **Durch Verbrennung oder Explosion.** Der Wasserstoff wird durch Reaction mit Sauerstoff (§ 1370), der Stickstoff aus der Differenz bestimmt.

Nach dem oben Gesagten wendet man, wenn der Wasserstoffgehalt hoch ist, zur Bewirkung der Verbrennung lieber atmosphärische Luft (deren Volumen bei der Rechnung berücksichtigt wird), als einen grossen Ueberschuss von reinem Sauerstoff an, um das Verhältniss des Volumens Knallgas zum Volumen des Rückstandes unter 1:6 zu bringen.

1741. II. **Durch Cuprioxyd.** Die Gegenwart von Stickstoff hindert in keiner Weise die Bestimmung des Wasserstoffes durch Wägung (§ 1368). In diesem Falle erhält man den Stickstoff aus der Differenz.

[1]) Bunsen: op. cit.

Eigenschaften des Stickoxyduls.

1742. 1. Das Stickoxydulgas (Lustgas, Lachgas, als Anaestheticum angewandt) ist farblos, fast geruchlos und besitzt leicht süsslichen Geschmack; sein sp. G. ist 1,523 (auf Luft bezogen); es ist in Wasser etwas löslich (1 Vol. Wasser von 15° löst davon 0,78 Vol.). Es ist gegen Lakmus neutral und wird von Reagentien nicht absorbirt.

2*. In reinem Zustande oder durch andere Gase wenig verdünnt, unterhält das Stickoxydulgas lebhaft die Verbrennung. Es verhält sich in dieser Hinsicht wie Sauerstoff (§ 1359, Nr. 2), unterscheidet sich von ihm aber dadurch, dass es, mit Stickoxyd gemischt, keine röthlichen Dämpfe giebt (vergl. § 1359, Nr. 10), was umgekehrt bedeutet, es unterscheidet sich vom Stickoxyd dadurch, dass es nicht mit Sauerstoff reagirt (vergl. § 1744, Nr. 3).

3. Bei hoher Temperatur reagirt das Stickoxydul mit Wasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen:

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O.$$
$$1\text{ Vol.}\quad 1\text{ Vol.}\quad 1\text{ Vol.}\quad —$$

4. Durch rothglühendes Kupfer wird es zersetzt:

$$Cu + N_2O = CuO + N_2.$$

Diese Eigenschaft ist allen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes gemeinsam.

5. In Berührung mit Palladium stark erhitzt, wird es in seine Elemente zerlegt:

$$2\,N_2O = 2\,N_2 + O_2.$$
$$2\text{ Vol.}\quad 2\text{ Vol.}\quad 1\text{ Vol.}$$

Das Gasvolumen wird also um die Hälfte vermehrt.

Bestimmung des Stickoxyduls.

1743. Durch Wasserstoff. Da das Stickoxydul in Wasser merklich löslich ist, ferner bei erhöhter Temperatur mit Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen reagirt, und endlich kein Absorptionsreagens für das Stickoxydul bekannt ist, bietet seine Bestimmung grosse Schwierigkeit. Das am wenigsten fehlerhafte[1]) Verfahren der Bestimmung durch Wasserstoff besteht darin, dass man eventuell aus dem Gasgemische durch Absorption den Sauerstoff, das Kohlenoxyd und die Kohlenwasserstoffe entfernt, dann Wasserstoff zutreten lässt und dieses neue Gemisch bei erhöhter Temperatur über Palladium leitet.

Es entsteht eine dem ursprünglichen, zu bestimmenden Gase gleich grosse Condensation (§ 1742, Nr. 3).

Eigenschaften des Stickoxyds.

1744. 1. Das Stickoxyd ist ein farbloses Gas, schwach löslich

[1]) Winkler: *Anleitung zur chem. Untersuchung der Industriegase*, II. (1879), 427.

in Wasser (1 Liter Wasser löst unter gewöhnlichen Verhältnissen etwa 50 cc), nicht absorbirbar von den Lösungen der Alkalihydrate, ohne Reaction mit Schwefelsäure (vergl. § 1749, Nr. 3).

Das Stickoxyd ist wesentlich leichter als Stickoxydul, es besitzt das sp. G. 1,038 (auf Luft bezogen). Stickoxyd ist äusserst schwer verdichtbar.

2*. Kalte Lösungen von Ferrosalzen (Sulfat oder Chlorid) lösen das Stickoxyd in reichlicher Menge; die Lösung ist intensiv braunschwarz. Die Producte, welche diese Färbung bewirken — unter ihnen herrscht das der Formel Fe_2Cl_4, $2NO$ [1]) entsprechende vor — sind wenig beständig; beim Erwärmen tritt daher gasförmiges Stickoxyd unverändert wieder aus.

2a. Die Sulfite der Alkalimetalle in schwach alkalischer Lösung absorbiren das Stickoxyd, indem sie feste Verbindungen, z. B. von der Formel $Na_2(NO)_2SO_3$, bilden [2]).

3*. In Berührung mit trocknem Sauerstoff geht das Stickoxyd in Stickstoffdioxyd über (röthliche Dämpfe):

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

In Gegenwart von Wasser und Sauerstoff im Ueberschusse wird das Stickoxyd in Salpetersäure übergeführt:

$$4\,NO + 3\,O_2 + 2\,H_2O = 4\,HNO_3.$$

Herrscht dagegen das Stickoxyd vor, so erhält man gleichzeitig salpetrige Säure:

$$4\,NO + O_2 + 2\,H_2O = 4\,HNO_2,$$

$$\text{oder } 2\,NO + O_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3.$$

Es gelingt nicht, die Reaction nach der einen oder der anderen Formel zu einem glatten Verlaufe zu bringen [3]).

4. In reinem Zustande ist das Stickoxyd ohne Wirkung auf Jodide und bläut daher ozonoskopisches Papier nicht (vergl. § 1749, Nr. 5).

5. Kaliumpermanganat in saurer Lösung führt das Stickoxyd in Salpetersäure über:

$$10\,NO + 3\,K_2Mn_2O_8 + 12\,H_2SO_4 = 10\,HNO_3 + 6\,KHSO_4 + 3\,Mn_2(SO_4)_2 + 4\,H_2O.$$

Ebenso verhält sich Chromsäure.

Wasserstoffsuperoxyd reagirt in gleichem Sinne, aber nur in Gegenwart eines Alkalihydroxydes [4]):

$$2\,NO + 3\,H_2O_2 + 2\,KOH = 2\,KNO_3 + 4\,H_2O.$$

6. In Berührung mit metallischem Kupfer erhitzt, wird das Stickoxyd zersetzt:

$$2\,NO + 2\,Cu = 2\,CuO + N_2.$$

[1]) Siehe die Arbeiten von V. Thomas: *Bull. Soc. ch.* [3] **13** (1895), 385; *C. r.* **120** (1895), 447, u. **121** (1895), 128 u. 204.

[2]) E. Divers: *J. ch. Soc.* **75** (1899), 82.

[3]) De Koninck: *Z. angew. Ch.* **1891**, 78.

[4]) Wilfahrt: *Landw. Vers.-St.* **29** (1883), 439.

Bestimmung des Stickoxyds.

A. Durch Wägung.

1745. Durch directe Wägung. Es ist vorgeschlagen, das Stickoxyd in der Weise zu bestimmen, dass man es von einer Lösung von Chromsäure absorbiren lässt (siehe § 1761)[1]).

Das Verfahren giebt schon mit fast reinem Stickoxyd, wie es durch Reduction von Nitraten erhalten wird, keine sehr befriedigenden Resultate; um so weniger genau kann es daher in seiner Anwendung auf Gasgemische sein.

B. Durch Titrimetrie.

1746. I. **Durch Kaliumpermanganat.** Man leitet das Gas durch einen Waschapparat, welchen man mit einer bekannten Menge stark mit Schwefelsäure angesäuerten und entsprechend verdünnten Permanganates gefüllt hat.

Der Apparat muss so construirt sein, dass das Gas mit dem Reagens möglichst lange in recht innige Berührung kommt. Ein Lunge'sches Kugel-Rohr (Fig. 222) eignet sich dazu besonders gut.

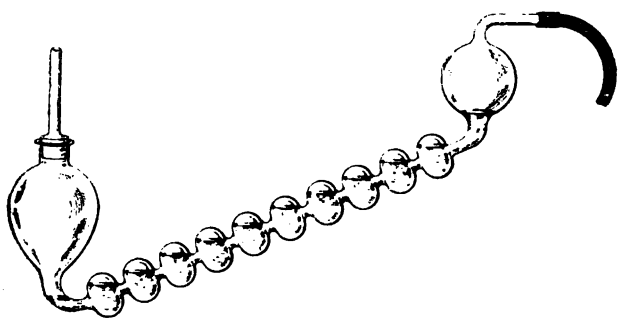


Fig. 222.

Die sich vollziehende Reaction kennen wir (§ 1744, Nr. 5).

Nach beendeter Oxydation des Stickoxyds titrirt man den Ueberschuss von Permanganat durch eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, deren Werth in Bezug auf das Permanganat bekannt ist, zurück (siehe § 1396).

Enthält das Gas gleichzeitig nitrose Dämpfe, so sind diese vorher zu entfernen, indem man sie durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren lässt[2]).

1747. II. **Durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd**[3]). Man lässt das Stickoxyd durch eine bekannte Menge eines Alkalihydrates, welchem man Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt hat, absorbiren. Es entsteht Nitrat. Bestimmt man nun das frei gebliebene Alkalihydrat, so erhält man aus der Differenz die Menge Alkalihydrat, welche neutralisirt worden ist; hieraus lässt sich das Stickoxyd berechnen[4]).

---

[1]) Böhmer: *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 20.

[2]) Winkler: *Lehrb. d. techn. Gasanalyse*, 2. Aufl. (1892), S. 126.

[3]) Wilfahrt: l. cit.

[4]) Ueber andere Verfahren siehe Bestimmung der Nitrate, §§ 1763 ff.

C. Durch Gasometrie.

1748. Durch Absorption. Die Absorption des Stickoxyds bewirkt man entweder mit Hilfe einer concentrirten Lösung von Ferrosulfat oder durch Kaliumpermanganat, welches in verdünnter Schwefelsäure gelöst ist[1]). Auch Wasserstoffsuperoxyd ist vorgeschlagen[2]); jedoch giebt dasselbe keine genauen Resultate[3]).

E. Divers[4]) absorbirt das Stickoxyd durch eine concentrirte, schwach alkalische Lösung von Alkalisulfit (siehe § 1744, Nr. 2a)[5]).

Eigenschaften des Stickstoffdioxyds.

1749. 1*. Das Stickstoffdioxyd (früher Untersalpetersäure genannt) ist bei gewöhnlicher Temperatur ein braunrothes Gas (röthliche Dämpfe), von eigenthümlichem, sehr unangenehmem, erstickendem Geruche (giftig), welches durch Abkühlung zu einer bei 0° fast farblosen Flüssigkeit (Stickstofftetroxyd, N_2O_4) verdichtet werden kann. Es verhält sich in den meisten Fällen wie ein Gemisch der Anhydride der salpetrigen Säure und der Salpetersäure:

$$4\,NO_2 = N_2O_3 + N_2O_5.$$

2. Alkalihydrate absorbiren das Stickstoffdioxyd unter Bildung von Nitrit und Nitrat:

$$2\,NO_2 + 2\,KOH = KNO_2 + KNO_3 + H_2O.$$

Kaltes Wasser im Ueberschusse wirkt in gleichem Sinne:

$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3.$$

In geringer Menge wirkt es (ebenso wie warmes Wasser) in dem Sinne der folgenden Formel:

$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$$

Unter dem Einflusse von Sauerstoff und Wasser kann sich ausschliesslich Salpetersäure bilden:

$$2\,NO_2 + O + H_2O = 2\,HNO_3.$$

3. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt energisch das Stickstoffdioxyd; es entsteht Salpetersäure und eine der Formel $SO_2(OH)NO_2$ entsprechende Verbindung (Nitroschwefelsäure, Nitrosulfonsäure oder Nitrosylschwefelsäure genannt):

$$H_2SO_4 + 2\,NO_2 = HNO_3 + SO_2(OH)NO_2.$$

Durch Behandeln dieser Lösung mit metallischem Quecksilber erhält man den gesammten Stickstoff in Form von Stickoxyd (W. Crum'sche Reaction).

4. Kaliumpermanganat sowie Wasserstoffsuperoxyd führen das Stickstoffdioxyd in Salpetersäure über.

---

[1]) Winkler: op. cit. S. 104.
[2]) Davis: *Ch. N.* **41** (1880), 188.
[3]) De Koninck: nicht veröffentlichte Versuche.
[4]) L. cit.
[5]) Siehe auch G. v. Knorre und K. Arndt: *B.* **32** (1899), 2136.

5. Durch Vermittelung der salpetrigen Säure, welche in Berührung mit Wasser entsteht, zersetzt das Stickstoffdioxyd gelöste Jodide und bläut in Folge dessen befeuchtetes ozonoskopisches Papier (§ 1435, Nr. 11).

6. In Berührung mit metallischem Kupfer erhitzt, wird es wie die anderen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen zersetzt (§ 1742, Nr. 4).

Bestimmung des Stickstoffdioxyds[1]).

1750. In der concentrirten Schwefelsäure findet man bisweilen Nitroschwefelsäure, $SO_2(OH)NO_2$, von Salpetersäure begleitet.

Diese Lösung, in welcher man das Stickstoffdioxyd als solches annehmen könnte, verhält sich wie ein Lösungsgemisch von salpetriger Säure und Salpetersäure, und bei der technischen Analyse (Schwefelsäurefabrikation) betrachtet man sie als solche.

Man bestimmt gewöhnlich den Gesammt-Stickstoff mittels des Nitrometers (siehe § 1776) und die salpetrige Säure für sich durch Kaliumpermanganat (§ 1808).

Diese Bestimmungen erfordern besondere Maassnahmen, hinsichtlich welcher wir auf die Specialwerke verweisen[2]).

Eigenschaften der Nitrate.

1751. 1. Die neutralen Nitrate sind sämmtlich in Wasser löslich; die in Wasser unlöslichen basischen Nitrate sind in Säuren leicht löslich. Die neutralen Nitrate sind farblos, wenn sie nicht ein färbendes Metall enthalten.

2*. Mit Schwefelsäure behandelt, geben die Nitrate keine röthlichen Dämpfe; die entstandene Salpetersäure ist beständig.

Fügt man zu dem Gemische etwas Wasser und einen Streifen Kupfer oder ein anderes Reductionsmittel, so wird die Salpetersäure zersetzt; es bildet sich Stickoxyd, welches in Berührung mit der Luft Stickstoffdioxyd giebt:

$$8\,HNO_3 + 3\,Cu = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO,$$
$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2.$$

3. Bei Abschluss der Luft mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber behandelt, scheiden die Nitrate allen Stickstoff in Form von Stickoxyd aus (W. Crum; Nitrometer § 1776).

4. Durch Erhitzen mit Kieselsäure, wasserfreiem Borax oder Kaliumdichromat werden die Nitrate zersetzt; dabei ent-

[1]) Siehe die Abhandlungen von Lunge: *Dingl.* **233** (1879), 63, 155 u. 235.

[2]) Winkler: *Anleitung zur chem. Untersuchung der Industriegase;* Lunge: *Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation* u. a.; siehe auch Lunge: *B.* **10** (1877), 1075.

weichen Zersetzungsproducte des wohl zuerst entstandenen Salpetersäure-Anhydrides, N_2O_5:

$$2\,NaNO_3 + K_2Cr_2O_7 = Na_2CrO_4 + K_2CrO_4 + N_2O_5.$$

5. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Ueberschusse werden die Nitrate vollständig in Chloride übergeführt; es entstehen Stickoxyd und Chlor:

$$2\,KNO_3 + 8\,HCl = 2\,KCl + 2\,NO + 3\,Cl_2 + 4\,H_2O,$$

oder äquivalente dampfförmige Producte.

6. Die Nitrate werden durch Destillation mit Essigsäure nicht zersetzt (vergl. § 1805, Nr. 3), es sei denn, dass ein reducirender Körper zugegen ist; in diesem Falle kann das Destillat salpetrige Säure enthalten.

7. Lösungen von Nitraten, welche mit Schwefelsäure angesäuert sind, werden durch Kaliumjodid-Stärke nicht gefärbt.

Setzt man aber dem Gemische metallisches Zink oder besser Cadmium zu, so tritt allmählich Blaufärbung ein, indem die Salpetersäure in salpetrige Säure übergeführt wird:

$$HNO_3 + Cd + H_2SO_4 = HNO_2 + CdSO_4 + H_2O.$$

Gleichzeitig können aber auch andere Producte entstehen. So beobachtete Hager[1]), dass bei der Einwirkung von Salpetersäure oder von einem gelösten Nitrate auf Zink in Gegenwart von Schwefelsäure in der Kälte eine Verbindung sich bildet, welche eine tartroalkalische Cuprisalzlösung reducirt und Cuprooxyd fällt. Es erscheint kaum zweifelhaft, dass diese Verbindung Hydroxylamin ist[2]):

$$HNO_3 + 3\,Zn + 3\,H_2SO_4 = NH_2(OH) + 3\,ZnSO_4 + 2\,H_2O.$$

Maumené[3]) fand Hydroxylamin in den Producten der Einwirkung von Zinn auf Alkalinitrate in Gegenwart von Salpetersäure.

Ferner kann sich auch Ammoniak bilden:

$$HNO_3 + 4\,Zn + 4\,H_2SO_4 = NH_3 + 4\,ZnSO_4 + 3\,H_2O.$$

Bei einem vorhandenen Ueberschusse von Schwefelsäure entstehen natürlich die Sulfate der beiden Stickstoffbasen.

In welchem Sinne die Bildung der verschiedenen Producte eintritt, ist von vielerlei Umständen abhängig: die Temperatur, die Art der Vertheilung oder die Form des metallischen Zinks, die Acidität der Flüssigkeit, die Concentration des Gemisches, die Zeitdauer der Einwirkung, das alles sind Factoren, von welchen die Natur der entstehenden Producte abhängt.

Das constant und unmittelbar entstehende Product ist das Hydroxylamin, erkennbar an der durch dasselbe bewirkten Reduction einer tartroalkalischen Cuprisalzlösung, wie wir bereits oben erwähnten (Aus-

[1]) *Pharm. Centrh.* **11** (1870), 489 u. **12** (1871), 6.

[2]) Nitrite reduciren Cuprisalzlösungen nicht.

[3]) *C. r.* **70** (1870), 147; siehe auch Fremy: das. 61.

scheidung von rothem Cuprooxyd), ferner an der Reduction von Silbernitrat (Ausscheidung von metallischem Silber), sowie an der Reaction mit dem Nessler'schen Reagens (schwarzer Niederschlag, nicht brauner, wie durch Ammoniak).

Es kann vorkommen, dass sich gar keine salpetrige Säure bildet und dass daher Kaliumjodid-Stärke keine Reaction giebt.

Nimmt man statt des Zinks Cadmium[1]), so bildet sich kein Hydroxylamin, wohl aber salpetrige Säure und dann Ammoniak.

Aluminium in Gegenwart eines Alkalihydrats (vergl. Nr. 9) giebt ebenfalls kein Hydroxylamin, sondern zunächst Nitrit, welches bald zu Ammoniak reducirt wird.

Um daher Nitrate in Gegenwart einer Säure aufzufinden, muss man entweder Cadmium anwenden und dann salpetrige Säure nachzuweisen suchen — das ist das einfachste Verfahren —, oder, wenn man Zink anwendet, das Gemisch auf Hydroxylamin prüfen, wozu die oben angegebenen Reagentien dienen[2]).

Es wäre eine verdienstvolle Arbeit, in Rücksicht auf eine etwaige Bildung von Hydroxylamin die Wirkung von Zink und Cadmium in Gegenwart einer anderen Säure als Schwefelsäure, sowie von Eisen näher zu untersuchen.

8*. Lässt man mittels einer Pipette oder eines ausgezogenen Röhrchens unter die in einem Reagircylinder befindliche Nitratlösung eine kalte, concentrirte, mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung von Ferrosulfat oder eine solche von Ferrochlorid treten, so entsteht allmählich durch Diffusion an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine schwarzbraune Zone.

Diese Erscheinung rührt daher, dass die Salpetersäure durch das Ferrosalz zu Stickoxyd reducirt wird, welches sich in dem Ueberschusse des Ferrosalzes löst (siehe § 1744, Nr. 2).

Mischt man das Nitrat in Gegenwart einer Säure mit dem Ferrosalze und erwärmt man, so entweicht alles entstandene Stickoxyd[3]).

9*. Mit einer Alkalihydratlösung und Aluminium erwärmt, geben die Nitrate Ammoniak[4]).

Durch die Einwirkung des Aluminiums auf das Alkalihydrat bildet sich Wasserstoff:

$$6\,NaOH + 3\,H_2O + 4\,Al = Na_6Al_4O_9 + 3\,H_2;$$

[1]) Schönbein: *Sitzgsber. d. K. Bayer. Akad. d. Wissensch.*, Math.-phys. Cl., **1861**, 554; Wagner: *Z. anal. Ch.* **20** (1881), 335.

[2]) L. Crismer: nicht veröffentlichte, im Laboratorium von Prof. De Koninck ausgeführte Versuche.

[3]) Cuprochlorid kann die Salpetersäure ebenfalls zu Stickoxyd reduciren; die Reaction ist aber nicht glatt und ein Theil des Stickstoffs kann in Ammoniak übergeführt werden. (De Koninck: nicht veröffentlichte Versuche.)

[4]) F. Schulze: *Ch. Centrbl.* [2] **6** (1861), 657; nach diesem Autor wirkt Natriumamalgam ebenso wie Aluminium.

dieser Wasserstoff wirkt sogleich *in statu nascendi* auf das Nitrat:

$$KNO_3 + 8\,H = KOH + 2\,H_2O + NH_3.$$

Um diese Reaction mit dem Maximum ihrer Empfindlichkeit hervorzurufen, erwärmt man das Gemisch in einem kleinen Destillirkolben, welchem ein kühl gehaltenes U-Rohr mit etwas Wasser vorgelegt ist (Fig. 223); sind einige Tropfen durch die Destillation übergegangen, so prüft man den Inhalt des Rohres mit Nessler's Reagens oder mit Mercurichlorid.

Die käuflichen Hydrate des Natriums wie des Kaliums enthalten häufig Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen und geben bei der Behandlung ihrer Lösungen mit Aluminium Ammoniak. Man muss sich durch einen Vorversuch überzeugen, dass das anzuwendende Reagens nicht in der bezeichneten Weisé verunreinigt ist.

Fig. 223.

Wenn nöthig, kann man sich eine ausreichende Menge von reinem Natron- oder Kali-Hydrat selbst bereiten, indem man eine Lösung des Alkalisulfates kurze Zeit mit Barythydrat kocht und nach Absitzen des entstandenen Baryumsulfates die klare Flüssigkeit decantirt.

Bei dieser Reaction kann man das Aluminium durch Zink ersetzen; damit sie aber mit diesem Metalle scharf auftritt, ist es erforderlich, dass dasselbe mit einem anderen Metalle (am besten Eisen oder Kupfer) in Berührung steht, welches die Bildung von Wasserstoff begünstigt.

10. Mit metallischem Eisen (durch Wasserstoff reducirtes Eisen) und mit Salzsäure behandelt, bilden die Nitrate Ammoniumchlorid.

11. Mit concentrirter Schwefelsäure und gewissen organischen Substanzen, namentlich den aromatischen Verbindungen (Phenol, Salicylsäure) erwärmt, ergeben die Nitrate Ammoniumsulfat[1]).

Ebenso erhält man dieses Salz, wenn man ein Nitrat mit Natriumhyposulfit und concentrirter Schwefelsäure erwärmt.

12. Eine concentrirte Lösung von Stannochlorid führt, besonders in der Wärme, den Stickstoff der Nitrate in Ammoniumchlorid über; es bildet sich als Zwischenproduct Hydroxylamin[2]), bez. salzsaures Hydroxylamin:

$$2\,HNO_3 + 3\,Sn_2Cl_4 + 14\,HCl = 6\,SnCl_4 + 2\,NH_2(OH)HCl + 4\,H_2O.$$

13*. Die mit Schwefelsäure oder noch besser mit Salzsäure angesäuerten Lösungen von Nitraten entfärben in der Wärme Indigo.

[1]) Kjeldahl: *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 366.

[2]) O. v. Dumreicher: *Sitzgsber. d. Kais. Akad. d. Wiss.* (Wien), Math.-naturw. Cl., 2. Abth., **82** (1880), 560. Nach H. Henriet (*C. r.* **132** (1901), 966) soll die Umwandlung in Hydroxylamin eine vollständige sein, wenn man auf die Lösung des Nitrates in Salzsäure eine Stannolösung mit 14 gr metallischem Zinn im Liter wirken lässt.

14. Sie färben Diphenylaminsulfat blau[1]). Diese Reaction ist ausserordentlich empfindlich[2]); sie gelingt nur mit verdünnten Lösungen.

15*. Die Nitrate färben Brucinsulfat lebhaft roth[3]). Die Farbe bleibt nicht bestehen; sie geht allmählich in Orange, schliesslich in Schwefelgelb über: erst diese Farbe ist beständig[4]).

16*. Verdampft man einen Tropfen einer Nitratlösung zur Trockne[5]) und giesst auf den noch warmen Rückstand 1 oder 2 Tropfen Phenolsulfosäure, so entsteht eine braunrothe Färbung, ähnlich derjenigen, welche concentrirte Schwefelsäure mit einer grossen Anzahl organischer Stoffe hervorruft, diese Färbung ist daher nicht charakteristisch; giebt man aber Ammoniak im Ueberschusse hinzu, so geht die Farbe in Gegenwart von Nitraten in intensives Gelb über, welche Färbung durch die Bildung von Ammoniumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$, veranlasst wird. Chlorate können diese Reaction offenbar nicht hervorrufen, während dieselben mit den anderen Reagentien die gleichen Farbenreactionen geben wie die Nitrate (Nr. 13, 14 u. 15).

Es sind noch andere organische Substanzen zur Auffindung der Nitrate vorgeschlagen, besonders Paratoluidin[6]), Resorcin[7]) und Carbazol[8]).

17. Die Alkalinitrate — mit Ausnahme des Ammoniumnitrats —, für sich erhitzt, entwickeln nach dem Schmelzen Sauerstoff und hinterlassen einen Rückstand von Nitrit:

$$2\,KNO_3 = 2\,KNO_2 + O_2.$$

Die Reaction verläuft jedoch nicht quantitativ, und namentlich dann nicht, wenn die Erhitzung entweder eine zwar nicht sehr hohe, aber länger andauernde ist, oder umgekehrt zwar nicht sehr lange währt, dafür aber schnell bis zu einer hoch über dem Schmelzpunkt des Nitrates ($NaNO_3$: 330°, KNO_3 : 339°) liegenden Temperatur fortgeführt wird; in diesen Fällen zerfällt das Nitrit weiter in Alkalioxyd, Stickstoff und Sauerstoff.

Ammoniumnitrat zerfällt beim Erhitzen in Stickoxydul und Wasser:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

Die Nitrate, welche Schwermetalle enthalten, geben nitrose Dämpfe und einen Rückstand von Oxyd. Ebenso erhält man nitrose Dämpfe aus

[1]) W. Hoffmann: *Ann.* **132** (1864), 165; E. Kopp: *B.* **5** (1872), 284. Hager giesst die Nitratlösung in concentrirte Schwefelsäure, nachdem er der einen oder der anderen Flüssigkeit einige Tropfen der alkoholischen Lösung (1 : 30) des Reagens zugesetzt hat: *Ch. Centrbl.* [3] **16** (1885), 586.

[2]) Sie lässt 1 : 1 500 000 Salpetersäure erkennen (A. Longi: *Gazz. ch. ital.* **13** (1883), 467; *Z. anal. Ch.* **23** (1884), 351).

[3]) Berthemot: *J. de pharm. et de chim.* **27** (1841), 560. Eine ebenfalls sehr empfindliche Reaction.

[4]) Lunge und Lwoff: *Z. angew. Ch.* **1894**, 347.

[5]) Am besten auf Porzellan, wie bei allen Farbenreactionen.

[6]) A. Longi: l. cit.

[7]) D. Lindo: *Ch. N.* **58** (1888), 1, 15 u. 28.

[8]) Gräbe und Glaser: *Ann.* **163** (1872), 347.

Alkalinitraten, wenn man sie mit trockenem Cuprisulfat erhitzt, denn es bilden sich hierbei Alkalisulfat und Cuprinitrat.

18. Die mehr oder weniger reinen Nitrate verpuffen, wenn man sie auf glühende Kohle bringt; mit Kaliumcyanid gemischt, detoniren sie durch einen Schlag oder durch Wärme.

19. Mit einem Alkalihydrat oder Natronkalk und gepulverter Kohle erhitzt, geben die Nitrate Ammoniak[1]).

— Man hat versucht[2]), die Nitrate dadurch aufzufinden, dass man sie mit Kaliumferrocyanid und Salzsäure in der Wärme (70°) behandelt und die überschüssige Säure dann mit Natriumcarbonat neutralisirt. Man soll hierbei Nitroprussid erhalten, dessen ausserordentlich empfindliche Reaction auf Alkalisulfide schliesslich als Nachweis für das vorhanden gewesene Nitrat dienen soll (§ 1609, Nr. 7)[3]).

Bestimmung der Nitrate[4]).

1752. Bemerkung. Alle normalen Nitrate von bestimmter Zusammensetzung sind in Wasser löslich; deshalb giebt es für diese Art von Salzen kein Bestimmungsverfahren, welches auf directer Fällung beruht. Trotzdem ist die Anzahl der vorgeschlagenen Verfahren mit allen ihren Variationen sehr gross, was sich aus der Wichtigkeit des Gegenstandes erklärt.

Die wichtigsten Verfahren beruhen auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd, NO, oder auf ihrer Umwandlung in Ammoniak, NH_3.

Um die bisher von uns befolgte Reihenfolge inne zu halten, wollen wir auch diese Verfahren in diejenigen durch Wägung, durch Titrimetrie und durch Gasometrie classificiren; rationeller wäre es vielleicht, sie nach der Natur des erhaltenen Productes zu gruppiren, in Verfahren, bei welchen das Nitrat

1. nicht reducirt wird (Beispiel § 1763),
2. zu Stickoxyd reducirt wird (Beispiele §§ 1765 ff.),
3. Stickstoff in elementarem Zustande giebt (Beispiel § 1783),
4. in Ammoniak übergeführt wird (Beispiele §§ 1754 bis 1759),
5. anderen Reactionen unterworfen wird (Beispiel § 1762).

Die Bestimmung der Nitrate ist Gegenstand einer grossen Anzahl interessanter Arbeiten geworden, von welchen wir einen Theil in der Fussnote[5]) anführen wollen.

---

[1]) H. Rose: *Handb. d. anal. Ch.* I, S. 809.

[2]) Davy: *Phil. Mag.* [4] **5** (1853), 330.

[3]) Die von De Koninck ausgeführten Versuche haben kein befriedigendes Resultat gegeben.

[4]) Siehe auch § 1785, soweit er sich auf die Bestimmung der Salpetersäure bezieht.

[5]) R. Fresenius (*Z. anal. Ch.* **1** (1862), 32 u. 180) und H. Rose (das. 304) haben zusammenfassende Abhandlungen der wichtigsten bekannten Verfahren veröffentlicht; ebenso Tiemann: *B.* **6** (1873), 1034; Eder: *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 267; Schenke: *Ch.-Z.* **17** (1893), 977.

Im Handel wird der Stickstoff der Nitrate in den Düngemitteln als Nitrat-Stickstoff bezeichnet.

A. Durch Wägung.

1753. I. **Durch Gewichtsverlust.** Dieses Verfahren besteht darin, dass man das Nitrat mit einem nichtflüchtigen Säureanhydrid oder einem der nachstehend angeführten wasserfreien Salze erhitzt, welche das Nitrat zerlegen und das Salpetersäure-Anhydrid austreiben.

Man kann zu dem Zwecke Kieselsäure-Anhydrid, wasserfreies Natriumbiborat (Borax) oder Kaliumdichromat anwenden[1]); das letztere ist am meisten zu empfehlen.

Zur Ausführung des Verfahrens bringt man das ganz trockne Nitrat in einen Platintiegel, bedeckt es mit der 3- bis 4fachen Menge von ebenfalls vollkommen trockenem Dichromat, tarirt das Ganze und erhitzt es bei bedecktem Tiegel allmählich auf dunkle Rothgluth (siehe § 1751, Nr. 4). Nach dem Erkalten bringt man es auf die Waage zurück.

Dieses Verfahren ist nur für die Alkalinitrate geeignet. Die Gegenwart von wasserfreien und nicht zersetzbaren Salzen, also besonders von Chloriden und Sulfaten, beeinträchtigt die Genauigkeit des Resultates nicht; dagegen dürfen Carbonate, Jodide, saure Phosphate etc. nicht zugegen sein.

1754. II. **Durch Ueberführung in Ammoniak.** Der Stickstoff der Nitrate kann durch sehr verschiedene Mittel, welche wir nach einander besprechen wollen, in Ammoniak oder in ein Ammoniumsalz übergeführt werden.

Ist die Ueberführung geschehen, so wird die Bestimmung des Nitrates zu einer Bestimmung des Ammoniaks, welche, da wir hier nur die Wägungsverfahren berücksichtigen, gewöhnlich durch Platinchlorid geschieht (§ 396) und ihren Schluss durch Wägung als Ammoniumplatinchlorid oder in manchen Fällen einfacher und sicherer durch Wägung des aus ihm erhaltenen Platins findet.

Ueberführung in Ammoniak.

1755. 1tes Mittel. Durch Wasserstoff *in statu nascendi*, in alkalischer Lösung[2]). Das abgewogene (ungefähr 0,5 gr) und in wenig Wasser gelöste Nitrat wird mit fein granulirtem Zink (50 gr) und ganz reinen Eisenspänen[3]) (25 gr) in einen Rundkolben *A* (Fig. 224)

[1]) Persoz: *J. de pharm. et de chim* [3] **40** (1861), 116; *Rép. de ch. appl.* **3** (1861), 253; Reich: *B.- u. H. Z.* **20** (1861), Nr. 21; Schaffgotsch: *Pogg. Ann.* **57** (1842), 266; O. Abesser und M. Maercker: *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 281; E. Pfeiffer: *Arch. der Pharm.* [3] **13** (1878), 539; Wagner: *Ch.-Z.* **7** (1883), 1710.

[2]) Schulze: *Ch. Centrbl.* [2] **6** (1861), 657 u. 833; Vernon Harcourt: *J. ch. Soc.* **15** (1862), 385; Wolff: *Ch. Centrbl.* [2] **7** (1862), 379; Siewert: *Ann.* **125** (1863), **293**; Hager: *Z. anal. Ch.* **8** (1869), 372; Bettel: *Ch. N.* **45** (1882), 38; Böttcher: *Landw. Vers.-St.* **41** (1892), 165; G. Kühn: das. 370.

[3]) Das Eisen wirkt wahrscheinlich nur durch Contact, um die Lösung des Zinks lebhafter zu gestalten.

gebracht. Der Apparat ist mit einem Hahntrichter oder mit der abgebildeten Vorrichtung versehen, um aus dem Kolben *B* nach Belieben eine Flüssigkeit nach *A* überzutreiben. Der Kolben *A* trägt ferner eine Vorrichtung, durch welche hochgerissene Tropfen so aufgefangen werden, dass sie nach *A* zurückfliessen[1]).

Das Entwickelungsrohr steht mit einem kleinen Kühler *C* und durch diesen mit einer Vorlage *D*, welche nichtrauchende Salzsäure enthält, in Verbindung.

Ist der Apparat gut schliessend zusammengestellt, so bringt man in *A* 50 cc Natronlauge[2]) (etwa 1,2 sp. G.) und überlässt das Ganze etwa 1 Stunde der Reaction der einzelnen Substanzen auf einander. Dann erwärmt man allmählich zum Kochen und erhält im Kochen, bis alles Ammoniak überdestillirt ist, wovon man sich überzeugt, indem man die Vorlage ablöst und 2 oder 3 Tropfen des Destillates in einem Reagircylinder, welcher ein empfindliches Reagens auf Ammoniak (Mercurichlorid oder Nessler's Reagens) enthält, auffängt. Man kann das Uebergehen der letzten Theile Ammoniak beschleunigen, indem man einen schwachen Luftstrom durch den Apparat lässt, wenn sich die Operation ihrer Beendigung nähert.

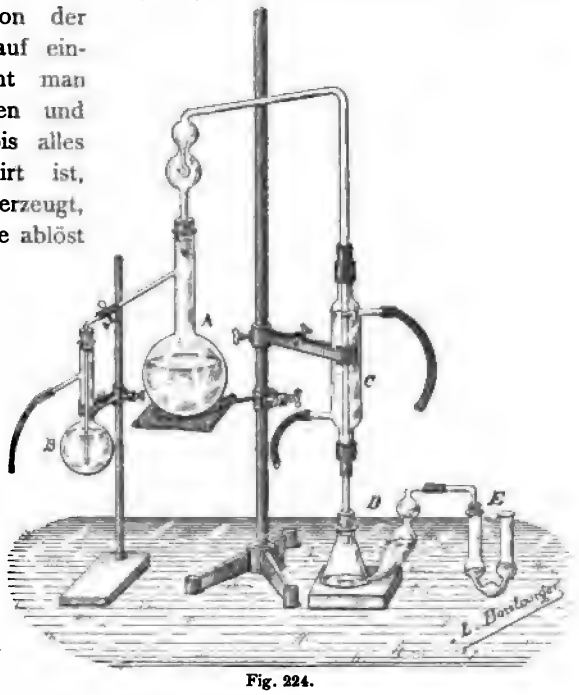


Fig. 224.

Bisweilen setzt man zur Erleichterung der Destillation dem Gemische Alkohol zu; in diesem Falle kann man sich nicht mit Sicherheit des Nessler'schen Reagens bedienen, um durch dasselbe die Abwesenheit jeder Spur von Ammoniak in den letzten Theilen des Destillates festzustellen[3]).

[1]) Solche Aufsätze sind in verschiedenen Formen construirt und schon bei der Bestimmung des Ammoniaks beschrieben worden (§ 396a).

[2]) Natronlauge ist der sonst in gleicher Weise wirksamen Kalilauge vorzuziehen, weil Natriumsalze durch Platinchlorid nicht gefällt werden, und daher übergerissene Tröpfchen der angewandten Lauge das Resultat nicht fehlerhaft machen, wie es bei Kalilauge der Fall sein würde.

[3]) De Koninck: *Z. anal. Ch.* **32** (1893), 188; Neumann: *Ch.-Z.* **17** (1893), 880.

An Stelle eines Gemisches von Eisen und Zink kann man auch Zink, welches man durch kurzes Eintauchen in eine verdünnte und saure Kupfersulfatlösung mit einem leichten Kupferüberzuge versehen hat[1]), anwenden.

Auch Aluminium, welches bereits 1861 zu dem Zwecke vorgeschlagen ist[2]), kann als Ersatz für Zink dienen. Man wendet es in Form grober Späne oder eines dünnen Bleches an; da sich das Aluminium in Alkalihydraten schnell löst, lässt man es kalt einwirken und destillirt erst, wenn das Aluminium fast ganz gelöst ist.

Neuerdings hat man zur Reduction eine Legirung von 45 Th. Aluminium, 50 Th. Kupfer und 5 Th. Zink vorgeschlagen[3]), eine Legirung, welche so spröde ist, dass man sie wie Glas pulvern kann. Von dieser Legirung sollen 2—2½ gr zur Reduction von 0,5 gr Kaliumnitrat genügen, in Gegenwart von 110 cc Wasser, 5 cc Alkohol und 40 cc Kalilauge von 1,3 sp. G., welche letztere natürlich auch durch Natronlauge ersetzt werden kann.

Reduction und Destillation nehmen etwa 1 Stunde Zeit in Anspruch.

Auch Aluminium, welches durch Eintauchen in eine Mercurilösung oberflächlich amalgamirt ist, ist als energisches Reductionsmittel vorgeschlagen worden[4]).

1756. 2tes Mittel. Durch Wasserstoff *in statu nascendi*, in saurer Lösung[5]). Das Verfahren datirt bereits bis zum Jahre 1838 zurück (Kuhlmann); unter den vielen Varianten, welche veröffentlicht sind, scheint die einzig empfehlenswerthe die von Ulsch zu sein. Der Verfasser beschreibt die Ausführung in folgender Weise. Das Nitrat (z. B. 0,4 gr KNO_3) wird in 25 cc Wasser gelöst und mit 5 gr Eisen (käufliches durch Wasserstoff reducirtes Eisen) und 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1,35 sp. G.) in einen Erlenmeyer-Kolben von 250 cc gebracht. Man setzt nun auf den Kolben mittels eines Stopfens einen Aufsatz zum Auffangen hochgerissener Tropfen, z. B. ein Filtrirrohr (Fig. 225), welches mit Glasperlen oder -Splittern gefüllt ist, und erwärmt langsam, so dass die Flüssigkeit in etwa 5 Minuten zum Kochen kommt; dann nimmt man den Brenner fort, spült den Tropfenfänger aus und lässt nochmals 3 Minuten lang kochen. Jetzt ist die Reaction beendet und das Ammoniak kann durch Destillation bestimmt werden.

Fig. 225.

---

[1]) Thorpe: *J. ch. Soc.* [2] **11** (1873), 541.

[2]) Schulze: l. cit.

[3]) Devarda: *Ch.-Z.* **16** (1892), 1952; Stoklasa: *Z. angew. Ch.* **1893**, 161.

[4]) J. B. Cohen und R. Ormandy: *J. ch. Soc.* **57** (1890), 811; *B.* **28** (1895), 1505. Siehe auch H. Wislicenus und L. Kaufmann: *B.* **28** (1895), 1323 u. 1983.

[5]) Martin: *C. r.* **37** (1853), 947; Kinnear: *Ch. N.* **46** (1882), 33; West-Knights: *The Analyst* **6** (1883), 217; Schmitt: *Ch.-Z.* **14** (1890), 1410; Fricke: *Z. angew. Ch.* **1891**, 240; Ulsch: *Ch. Centrbl.* [4] **2** (1890), II, 926; *Z. anal. Ch.* **30** (1891), 175, und **31** (1892), 392.

Andere Autoren haben Zink statt des Eisens und Salzsäure statt der Schwefelsäure angewandt.

Th. F. Schmitt[1]) reducirt die Nitrate zu Ammoniak durch ein Gemisch von gepulvertem Eisen und Zink in Gegenwart von Essigsäure. 25 cc der Lösung, welche 0,5 gr Nitrat enthält, lässt man aus einer fein ausgezogenen Pipette langsam in einen Kolben von 750 cc Inhalt, welcher 10 cc Eisessig und 8—10 gr des Metallgemisches (1 Th. zerstossenes Eisen und 1 Th. Zinkstaub) enthält, fliessen, während man beständig umschüttelt. Die Masse erwärmt sich auf 60—70 °. Nach 8—10 Minuten bildet sich gewöhnlich ein ziemlich dichter Schaum; die Reduction ist dann beendet. Man setzt nun 200—300 cc Wasser und Natronlauge in mässigem Ueberschusse (30 cc vom sp. G. 1,25) hinzu und destillirt.

Um den Gesammt-Stickstoff[2]) im Guano etc. zu bestimmen, behandelt man 1 gr davon in einem Kolben mit 20 cc Wasser, 5 cc Eisessig und 2—3 gr des Metallgemisches. Man erwärmt mässig. Nach beendeter Reduction lässt man erkalten, setzt 25 cc Schwefelsäure hinzu und erhitzt, bis alle organische Substanz zerstört ist (siehe den folgenden Paragraphen).

Man hat auch versucht, die Salpetersäure durch Elektrolyse in Ammoniak überzuführen, indem man die mit Salpetersäure angesäuerte und mit Cuprisulfat versetzte Nitratlösung dem Strome aussetzt.

Bemerkung. Da sich Hydroxylamin gegen Säuren und andere Reagentien, namentlich die bei der Alkalimetrie angewandten Indicatoren, nicht wie Ammoniak verhält, muss man seiner Bildung vorbeugen, wenn es sich um eine quantitative Bestimmung handelt (siehe § 1751, Nr. 7).

1757. 3^tes^ Mittel. Durch das modificirte Kjeldahl'sche Verfahren. Das ursprüngliche Kjeldahl'sche Verfahren[3]) hat die Bestimmung des Stickstoffes in organischen Stoffen und speciell in organisirten Stoffen zum Zwecke. Es besteht im Wesentlichen in der Zerstörung der stickstoffhaltigen Substanz durch Schwefelsäure, bei welcher gleichzeitig aller Stickstoff in Ammoniumsalz übergeführt wird.

[1]) *Ch.-Z.* **17** (1893), 173.

[2]) Bei der Analyse von Düngemitteln unterscheidet man Nitrat-Stickstoff (Nitrate), Ammoniak-Stickstoff (Ammoniumsalze) und organischen Stickstoff (organische stickstoffhaltige Verbindungen); unter Gesammt-Stickstoff versteht man die Summe des in diesen drei Zuständen vorhandenen Stickstoffes.

[3]) Kjeldahl: *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 366; Maercker: *Ch.-Z.* **8** (1884), 432; Petri und Lehmann: *Z. physiol. Ch.* **8** (1884), 200; Pflüger und Bohland: *Arch. f. d. ges. Physiol.* **36** (1885), 102; Kreusler: *Landw. Vers.-St.* **31** (1884), 269; Dafert: *Sitzgsber. d. Niederrh. Ges. f. Nat.- u. Heilk. zu Bonn* **1884**, 203; Wilfahrt: *Ch. Centrbl.* [3] **16** (1885), 17 u. 113; Bosshard: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 199; Arnold: *Arch. der Pharm.* [3] **23** (1885), 177; Stebbins: *J. Am. ch. Soc.* **7** (1885), 108; Warington: *Ch. N.* **52** (1885), 162; De Koninck: *R. univ. d. M.* [2] **20** (1886), 240; Winton jr.: *Ch. N.* **66** (1892), 227; Scovell: *U. S. Department of Agriculture, Division of Chemistry*, Bull. Nr. 35, S. 86; *B.* **26** (1893), 294; u. A. m.

Bereits der Autor des Verfahrens, und nach ihm Andere, erkannten, dass der Nitratstickstoff, welcher die organischen Substanzen begleitet, mehr oder weniger vollständig in Ammoniak übergeführt wird. Diese Beobachtung führte schliesslich zu der genauen Ermittelung der Bedingungen, unter welchen diese Umwandlung eine ganz vollständige wird[1]).

Diese Bedingungen bestehen darin, dass gleichzeitig neben aromatischen Verbindungen, welche unter dem Einflusse von Schwefelsäure leicht nitrirte Derivate geben, auch Reductionsmittel angewandt werden, welche diese Verbindungen in amidirte Derivate, welche ihrerseits Ammoniak geben, überzuführen vermögen.

Jodlbaur verfährt in folgender Weise: Das Nitrat, welches in einer 0,2—0,5 gr Kaliumnitrat äquivalenten Menge abgewogen ist, wird in einem langhalsigen Kolben von hartem Glase[2]) mit 20 cc concentrirter Schwefelsäure und 2½ gr Phenolsulfonsäure[3]), unter Zusatz von 2—3 gr Zinkstaub und 5 Tropfen einer 0,04 gr Platin in 1 cc enthaltenden Lösung von Platinchlorid behandelt. Dieses Gemisch wird beinahe bis zum Sieden der Säure erhitzt und diese Temperatur wird beibehalten bis zur mehr oder weniger vollständigen Entfärbung, was eine Anzahl von Stunden erfordert. Dann hebt man den Kolben vom Feuer ab und wirft in denselben nach und nach, in kleinen Portionen, Kaliumpermanganat, bis die Flüssigkeit eine grüne Färbung behält. Dann lässt man erkalten, giesst in einen Destillirapparat über und verdünnt gleichzeitig vorsichtig die Flüssigkeit; schliesslich setzt man ein Alkalihydrat hinzu und bestimmt das Ammoniak durch Destillation.

Statt concentrirter Schwefelsäure allein wendet man auch eine Lösung von Phosphorsäure-Anhydrid in Schwefelsäure (200 gr Anhydrid auf 1 Liter) an; mit dieser Mischung geht die Oxydation des Phenols viel schneller von statten.

Es ist auch vorgeschlagen, zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen die Schwefelsäure durch eine Mischung von Schwefelsäure mit Kaliumsulfat, welche man durch Behandeln von 1 Th. neutralem Sulfat mit 2 Th. Säure[4]) oder 9 gr Sulfat auf 10 cc reine Säure erhält, zu ersetzen. Das in der Kälte halbfeste Product verflüssigt sich leicht in der Wärme; diese Mischung kann jedoch nicht ohne Weiteres bei der Bestimmung der Nitrate angewandt werden[5]).

---

[1]) von Asbóth: *Ch. Centrbl.* [3] **17** (1886), 161; Jodlbaur: das. **433**; Förster: *Ch.-Z.* **12** (1888), 1555 u. **13** (1889), 15 u. 229; Chenel: *Bull. Soc. ch.* [3] **7** (1892), 321.

[2]) Sehr geeignet sind Kolben aus Jenaer Glas, welche man direct über der Gasflamme erhitzen kann.

[3]) Man stellt dieses Product dar durch Auflösen von 50 gr Phenol in einer solchen Menge concentrirter Schwefelsäure, dass man 100 cc Flüssigkeit erhält.

[4]) Gunning: *Nederl. Tijdschr. v. Pharm., Chem. en Toxic.* **1** (1889), 35; Atterberg: *Ch.-Z.* **14** (1890), 509.

[5]) Siehe Wilton: *Ch. N.* **66** (1892), 227.

Der oben angegebene Zusatz von Kaliumpermanganat unterbleibt bisweilen, besonders wenn man zur Verbrennung der Phenolsulfonsäure die Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäure anwendet und etwas Mercurioxyd, im Verhältnisse von 1 gr auf 30 cc der Säure, zusetzt.

Eine Modification des Kjeldahl-Jodlbaur'schen Verfahrens ist von O. Foerster[1]) vorgeschlagen. Man behandelt das Nitrat mit 15 cc Schwefelsäure, welche 6 % Salicylsäure enthält, und schüttelt bis zur erfolgten Lösung um. Dann setzt man 5 gr Natriumhyposulfit hinzu, und nach beendigter Reaction etwas Quecksilber sowie 10 cc reine Schwefelsäure. Man erhitzt bis zur Zerstörung der organischen Substanzen. Die Salicylsäure ist auch von Scovell angewandt worden.

Hat man Quecksilber oder Quecksilberoxyd angewandt, so muss man bei der Destillation des Ammoniaks Natriumsulfid im Verhältniss von 1,3 gr krystallisirtes Sulfid ($Na_2S + 9H_2O$) auf 1 gr Quecksilberoxyd oder Quecksilber zusetzen; ohne diese Vorsicht kann sich ein Theil des Ammoniaks in Form einer amidirten Mercuriverbindung der Destillation entziehen. Man könnte auch das Quecksilber aus der schwefelsauren Lösung durch Zink fällen[2]).

1758. 4tes Mittel. Nach dem modificirten Verfahren von Will-Varrentrapp[3]). Das Will-Varrentrapp'sche Verfahren in seiner ursprünglichen Form hatte, ebenso wie das Kjeldahl'sche, die Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen zum Zwecke. Es besteht darin, dass die Substanz mit Natronkalk erhitzt wird; das entwickelte Ammoniak wird in Salzsäure aufgefangen und bestimmt.

Um das Verfahren auf Nitrate anzuwenden, muss man dem Natronkalk ein Reductionsmittel, Natriumhyposulfit oder eine organische Substanz oder eine Mischung beider, zusetzen. Man mischt, nach Ruffle, innig 6 Th. Natronkalk mit 7 Th. Hyposulfit; von dieser Mischung und dem abgewogenen Nitrate (1—1½ gr), sowie von Schwefel und Holzkohle werden gleiche Theile gemischt.

Man bringt nun 5 gr des Reagensgemisches in das geschlossene Ende eines eisernen Rohres von 56 cm Länge und 16 mm Durchmesser, darauf die mit 30 gr des Reagens gemischte Substanz, dann von Neuem 5 gr Reagens und schliesslich gekörnten, reinen Natronkalk (etwa 20 gr). Die Rohrfüllung hält man durch einen Asbestpfropfen in ihrer Lage. Etwa 20 cm des eisernen Rohres müssen frei bleiben.

---

[1]) *Landw. Vers.-St.* **38** (1890/91), 165; siehe auch Süllwald: *Ch.-Z.* **14** (1890), 1673.

[2]) Grete: *B.* **11** (1878), 1557; Ruffle: *J. ch. Soc.* **39** (1881), 87; H. Tamm: *Ch. N.* **45** (1882), 159; Kiessling: *Ch.-Z.* **6** (1882), 711; Houzeau: *C. r.* **100** (1885), 1445; Arnold: *B.* **18** (1885), 806; E. Boyer: *C. r.* **113** (1891), 503; Arnold und Wedemeyer: *Z. anal. Ch.* **31** (1892), 388.

[3]) Böttcher: *Landw. Vers.-St.* **41** (1892), 170.

Nachdem man dem Rohre eine Vorlage gegeben hat, erhitzt man es in einem Ofen von vorne nach hinten. Ist das ganze Rohr rothglühend, so behält man diese Temperatur noch 10 Minuten lang bei. Damit ist die Operation beendet.

C. Arnold und K. Wedemeyer erhitzen die Substanz in einem Glasrohre von etwa 45 cm Länge mit einem Gemische von 2 Th. entwässertem Natriumhyposulfit, 1 Th. krystallisirtem Hyposulfit, 1 Th. Natronkalk und 1 Th. Natriumformiat, Alles in grobkörnigem Zustande. Das an einem Ende geschlossene Rohr erhält zunächst auf eine Länge von 5 cm eine Mischung von 1 Th. Formiat mit 9 Th. Natronkalk, dann das Nitratgemisch mit so viel des Reagensgemisches, dass davon 25 cm des Rohres eingenommen werden; darauf schüttet man auf eine Länge von 10 cm Natronkalk mit Formiat gemischt und setzt einen Asbestpfropfen auf. Der weitere Verlauf der Operation ist der vorher beschriebene.

Houzeau wendet statt Formiat Acetat an, welches er vorher mit Natriumhyposulfit in einer auf dem Wasserbade erwärmten Schale zusammmenschmilzt.

Boyer setzt dem Natronkalk Schwefel und Calciumoxalat zu.

Diese verschiedenen Varianten des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens sind selbst nur Modificationen eines bereits alten Verfahrens, welches von G. Ville[1]) stammt und anscheinend in Vergessenheit gerathen ist. Das Nitrat wird durch Ferrochlorid in einem Kolben, durch welchen man einen Strom Wasserstoff leitet, reducirt. Das entstehende Gemisch von Wasserstoff und Stickoxyd wird durch Schwefelsäure und dann durch ein rothglühendes Rohr mit Natronkalk, welches den Stickstoff in Ammoniak überführt, geleitet.

Bei allen Variationen des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens tritt wahrscheinlich eine vorübergehende Bildung von Cyanid ein, welches dann durch das Wasser der Alkalihydrate zersetzt wird (siehe § 1548, Nr. 5).

1759. 5tes Mittel. Durch Stannochlorid. In einem zugeschmolzenen Rohre mit Stannochlorid auf 170° erhitzt, geben die Nitrate Ammoniumchlorid[2]). Man hat später beobachtet[3]), dass die Anwendung eines zugeschmolzenen Rohres nicht unbedingt erforderlich ist. Aber auch in dieser vereinfachten Weise ist das Verfahren nicht in die Praxis übergegangen. Neuerdings ist es mit einer geringen Modification wieder vorgeschlagen worden[4]).

1760. III. **Durch Chromioxyd**[5]). Das Verfahren besteht darin,

---

[1]) *C. r.* **41** (1855), 938 u. 987.

[2]) Pugh: *Quart. J. chem. Soc.* **12** (1859), 35.

[3]) O. von Dumreicher: *Monatsh. Ch.* **1** (1880), 724.

[4]) M. Krüger: *B.* **27** (1894), 1633. Siehe auch H. Henriet: *C. r.* **132** 1901), 966.

[5]) A. Wagner: *Dingl.* **200** (1871), 120, und **201** (1871), 420.

dass man das Nitrat in Gegenwart eines Alkalicarbonates und bei Luftabschluss mit Chromioxyd erhitzt und die entstandene Chromsäure bestimmt:

$$2\,KNO_3 + Cr_2O_3 + Na_2CO_3 = K_2CrO_4 + Na_2CrO_4 + 2\,NO + CO_2.$$

Um das Verfahren auf ein Alkalinitrat anzuwenden, mischt man 0,3—0,4 gr des letzteren mit 3 gr fein verriebenem Chromioxyd und 1 gr wasserfreiem Natriumcarbonat; man bringt die Mischung in ein Schiffchen und dieses in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, durch welches man einen Strom von Kohlensäure leitet.

Nachdem man 10 Minuten lang auf Rothgluth erhitzt hat, lässt man erkalten und behandelt die gefrittete Masse mit Wasser. In der erhaltenen Lösung bestimmt man das Chromat durch Mercuronitrat (§ 524).

Bei dieser Reaction wird der Stickstoff in Form von Stickoxyd ausgetrieben.

1761. IV. **Durch Reduction zu Stickoxyd und directe Wägung dieses Gases**[1]). Dieses Verfahren, welches keine befriedigenden Resultate zu geben scheint[2]), besteht darin, dass man das Nitrat bei Luftabschluss mit einer Ferrosalzlösung behandelt (s. § 1779) und das gebildete Stickoxyd in einem tarirten Apparate, welcher Chromsäure enthält, auffängt.

1762. V. **Durch Ueberführung in Chlorid.** Ist das Nitrat nicht mit einer Verbindung, welche bei Einwirkung von Salzsäure in Chlorid übergeht, gemischt, so kann man die Substanz wiederholt mit Salzsäure abdampfen; sehr geeignet hierzu ist auch die Anwendung gasförmigen Chlorwasserstoffs (§ 1771). Schliesslich entfernt man jede Spur freier Säure und bestimmt das entstandene Chlorid durch Silbernitrat.

Statt Chlorwasserstoff zur Umwandlung anzuwenden, kann man diese auch durch Glühen mit Ammoniumchlorid bewerkstelligen[3]).

— Die Eigenschaft der Nitrate, auf welcher das soeben beschriebene Verfahren beruht, kann man noch in anderer Weise benutzen, wenigstens wenn ein feuerbeständiges Nitrat vorliegt und das entsprechende Chlorid ebenfalls feuerbeständig ist (Salze der Alkalien und der alkalischen Erden, ausgenommen die Magnesiumsalze).

Das durchaus trockne Nitrat wird gewogen, dann wird es in Chlorid übergeführt und das Gewicht dieses letzteren bestimmt. Die Gruppe NO_3 (61,89) wird durch ein Atom Chlor (35,37) ersetzt; es entsteht ein der Differenz (26,52) entsprechender Gewichtsverlust.

Aus der Differenz beider Wägungen kann man also die Menge des in der Probe enthaltenen Nitrates berechnen[4]).

In beiden Formen ist das Verfahren selten anwendbar und deshalb

---

[1]) Böhmer: *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 20.
[2]) Wilfahrt: *Landw. Vers.-St.* **29** (1883), 439.
[3]) Joulie, citirt von Villiers: *Traité de Ch. anal.*, S. 63.
[4]) H. Schiff: *Ann.* **105** (1858), 219.

nicht praktisch. Besser würde sich eine titrimetrische Bestimmung eignen (§ 1773).

B. Durch Titrimetrie[1]).

1763. I. **Durch Acidimetrie[2]), nach vorhergegangener Destillation.** Das Nitrat wird mit der etwa 15fachen Gewichtsmenge verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. reine Säure und 2 Vol. Wasser) in einen Destillirapparat gebracht. Der Kühler steht mit einer Vorlage in Verbindung, welche eine abgemessene Menge einer titrirten Lösung von Kalihydrat enthält.

Man erwärmt allmählich, um die Salpetersäure überzudestilliren, ohne jedoch die Temperatur von 160° zu überschreiten, damit nicht auch Schwefelsäure übergeht; zu dem Zwecke versieht man den Destillirapparat mit einem in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer.

Die Destillation muss mehrere Stunden lang fortgesetzt werden. Ist sie beendet, so bestimmt man mit einer alkalimetrischen Flüssigkeit das in der Vorlage noch enthaltene Kalihydrat.

Die Ausführung des Verfahrens erfordert eine ständige Ueberwachung. Man kann es vortheilhaft umändern, indem man im luftleeren Raume destillirt[3]); es genügt dann ein Erwärmen im Wasserbade und man hat ein Uebergehen von Schwefelsäure nicht zu befürchten. Es ist jedoch erforderlich, dass die Vorlage aus genügend starkem Glase gefertigt ist, um nicht durch den äusseren Luftdruck zertrümmert zu werden. Man kann einen Kolben für fractionirte Destillation anwenden, in welchen man, nach Einführung der titrirten Kalilauge, das Ende des Liebig'schen Kühlers tief eintauchen lässt; das seitliche Rohr dient zur Verbindung mit dem die Luftleere herstellenden Apparate. Ist das Nitrat mit einem Chloride, Bromide oder Jodide gemischt, so setzt man Silbersulfat in geringem Ueberschusse hinzu; enthält es reducirende Substanzen, so fügt man Kaliumdichromat hinzu, um secundäre Reactionen, welche zu einem falschen Resultate Veranlassung geben können, zu verhindern; die sich entwickelnde und bei Absorption durch die Kalilauge Carbonat bildende Kohlensäure stört die Zurücktitrirung nicht.

1764. II. **Durch Acidimetrie, Schloesing's Verfahren[4]).** Dieses sehr interessante Verfahren ist in seiner Ausführung nicht ganz einfach,

[1]) In Rücksicht auf die Löslichkeit aller Nitrate machen wir auf das in § 353 angegebene acidimetrische Verfahren, welches allgemein bei einer grossen Anzahl von Salzen anwendbar ist, ganz besonders aufmerksam.

[2]) H. Rose: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 309.

[3]) Finkener: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 311.

[4]) *Ann. de ch. et de phys.* [3] **39** (1853), 479; *C. r.* **37** (1853), 858; Reichardt: *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 24; Frühling und Grouven: *Landw. Vers.-St.* **9** (1867), 14 u. 150; Wilfahrt: *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 411; Wildt und Scheibe: *Z. anal. Ch.* **23** (1884), 151. Eine genaue Beschreibung des Apparates findet man in Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., I., S. 522.

deshalb wird es unseres Wissens jetzt nur selten angewandt; aus dem nämlichen Grunde beschränken wir uns auf eine kurze Angabe.

Man erhitzt die Nitratlösung in einem Kolben mit Ableitungsrohr, welches an seinem Ende mit einem Stück Kautschukschlauch versehen ist, zum Sieden. Sobald durch den Wasserdampf alle Luft ausgetrieben ist, drückt man den Kautschukschlauch nahe an seinem Ende mit den Fingern zusammen und taucht ihn, nach Zurückziehen des Brenners, nach einander erst in eine concentrirte Lösung von Ferrochlorid und dann in Salzsäure; da durch Condensation der Wasserdämpfe ein luftleerer Raum entstanden ist, werden diese Flüssigkeiten in den Kolben gesaugt. Der Salzsäure lässt man, zum Ausspülen des Rohres, etwas Wasser folgen. Während man nun den Kautschukschlauch zusammengedrückt hält, erwärmt man den Kolben von Neuem, und sobald man einen inneren Druck spürt, bringt man den Schlauch in die untere Tabulatur eines kleinen Quecksilber-Gasometers, welcher mit diesem Metalle und einer kleinen Menge Kalkmilch gefüllt ist. Durch die Einwirkung des Ferrochlorides wird die Salpetersäure zu Stickoxyd reducirt und dieses in dem Gasometer aufgefangen, in welchem es gleichzeitig die mitgerissene Salzsäure an die Kalkmilch abgiebt.

Ist diese erste Operation beendet, so bringt man in einem dem ersten gleichen Kolben Wasser zum Sieden und kocht, bis die Luft möglichst vollständig ausgetrieben ist; hierauf bringt man den Kolben mit dem Gasometer in Verbindung, dann lässt man durch eine der oben bei der Einführung des Ferrochlorides beschriebenen ähnliche Manipulation das Stickoxyd in den Kolben treten und darauf Sauerstoff im Ueberschusse folgen. Nach etwa 20 Minuten langem, ruhigem Stehen ist alles Stickoxyd in Salpetersäure umgewandelt, welche von dem in dem Kolben enthaltenen Wasser absorbirt wird (siehe § 1744, Nr. 3). Sie wird schliesslich durch eine alkalische Flüssigkeit titrirt.

Schloesing giebt zu dem Zwecke Calciumsaccharat an (siehe § 347); man kann ebenso gut Barythydrat oder kohlensäurefreies Kalihydrat oder selbst Ammoniak anwenden.

Eine einfachere Ausführung ist von Wildt und Scheibe empfohlen[1]); man könnte auch den in § 1779 angegebenen Apparat mit leichten Aenderungen anwenden.

Ein Verfahren[2]), welches als eine Variante des soeben beschriebenen angesehen werden kann, besteht darin, dass man das von sauren Dämpfen vollkommen freie Stickoxyd von Wasserstoffsuperoxyd, welchem man eine bekannte überschüssige Menge Alkalihydrat zugesetzt hat (siehe § 1744, Nr. 5 und § 1747), absorbiren lässt und den Ueberschuss des letzteren alkalimetrisch bestimmt.

---

[1]) L. cit.

[2]) Wilfahrt: *Z. d. V. f. d. Rübenz.-Ind. d. Deutsch. Reichs* **1883**, 511; *Landw. Vers.-St.* **29** (1883), 439.

1765. III. **Durch Ferrosalze**[1]). Dieses von Gossart und von Pelouze stammende Verfahren beruht auf der Umwandlung von Ferrosalzen in Ferrisalze durch die Einwirkung der Salpetersäure; es kann, wie alle auf demselben Principe beruhenden Verfahren, in verschiedenen Modificationen ausgeführt werden.

In allen Fällen erhält man nur dann genaue Resultate, wenn man mit grösster Sorgfalt den Zutritt der Luft abhält, nicht sowohl wegen der directen Einwirkung derselben auf die Ferrosalze, einer Einwirkung, welche sich so wenig und so langsam bemerkbar macht, dass man auf sie fast keine Rücksicht zu nehmen braucht, als vielmehr, weil in Berührung mit Sauerstoff und Wasser das Stickoxyd, welches sich entwickelt, sofort wieder in Salpetersäure umgewandelt wird und diese wieder eine neue Menge Ferrosalz absorbirt. Auch muss man das Stickoxyd durch andauerndes Kochen bis auf seine letzten Spuren austreiben, bevor man titrirt.

Es ist gleichgültig, ob Ferrochlorid oder Ferrosulfat oder Ammonium-Ferrosulfat oder eine Lösung eines dieser Sulfate in Salzsäure angewandt wird. Pelouze wandte ein Chlorid an, welches er durch Auflösen von 2 gr Eisen in 80 bis 100 cc Salzsäure erhielt; andere Autoren geben dem Sulfat den Vorzug[2]). Eder[3]) wendet Mohr'sches Salz unter Zusatz von Salzsäure an; die Reaction soll sich schneller vollziehen und das Stickoxyd soll sich leichter austreiben lassen, als bei Anwendung einer schwefelsauren Lösung.

Man kann entweder das Nitrat auf eine von Ferrisalz freie Ferrosalzlösung einwirken lassen und das entstandene Ferrisalz durch Stannochlorid[4]) (§ 583 ff.) bestimmen, oder es mit einer bekannten überschüssigen Menge Ferrosalz behandeln und dann den Ueberschuss desselben[5]) durch Kalium-Chromat oder -Permanganat (§ 594 u. § 595) bestimmen.

Unter den zahlreichen Ausführungsarten wollen wir zunächst die folgende beschreiben, welcher wir den Vorzug geben.

Der angewandte Apparat besteht aus einem Kolben für fractionirte Destillation von etwa 250 cc Inhalt, dessen seitliches Rohr mit einer Péligot-Röhre oder einer Volhard'schen Vorlage in Verbindung steht, welche etwas Salzsäure enthält und welcher sich ein kleines U-Rohr anschliesst, in dessen Biegung man, um ein Eintreten von Luft zu verhindern, etwas Wasser giesst. Der Hals des Kolbens ist mit einem

[1]) Gossart: *C. r.* **24** (1847), 21; Pelouze: das. 209; R. Fresenius: *Ann.* **106** (1858), 217; Abel und Bloxam: *Quart. J. ch. Soc.* **9** (1856), 97; Rose: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 304; siehe auch C. M. van Deventer: *Z. physik. Ch.* **31** (1899), 50.

[2]) Bailhache: *C. r.* **108** (1889), 1122; *Bull. Soc. ch.* [3] **2** (1889), 9.

[3]) *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 280.

[4]) Braun: *J. prakt. Ch.* **81** (1860), 421

[5]) Pelouze: l. cit.

doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen; die eine Bohrung trägt einen Hahntrichter mit ausgezogenem Rohre, die andere ein gebogenes Rohr, durch welches man einen Kohlensäurestrom zutreten lässt.

In den Kolben bringt man 1,5 bis 2 gr Claviersaitendraht, leitet Kohlensäure durch und lässt dann durch den Hahntrichter 20 bis 30 cc rauchende Salzsäure eintreten; der Säure lässt man 2 bis 3 cc Wasser folgen und sorgt dafür, dass das Trichterrohr mit letzterem gefüllt bleibt.

Wenn das Eisen vollkommen verschwunden ist, giesst man die mit möglichst wenig Wasser bereitete Nitratlösung in den Trichter; diese Lösung lässt man in den Kolben fliessen, bis sie an den Schlüssel des Hahnes gelangt; dann spült man den Trichter zwei- oder dreimal mit Salzsäure und schliesslich noch mit 5 cc Wasser nach, von welchem man nur so viel zutreten lässt, als nöthig ist, um die Säure aus der Trichterröhre zu verdrängen.

Nun erwärmt man allmählich, so dass erst nach einer Viertelstunde das Sieden beginnt, und behält diese Temperatur bei, bis ein an den äusseren Schenkel des U-Rohres gehaltener, angefeuchteter Streifen ozonoskopisches Papier nicht mehr gebläut wird. Erst wenn man sich hiervon überzeugt hat, titrirt man den Kolbeninhalt mit Stannochlorid.

Ist die Salzsäure in der Vorlage durch mitgerissenes Ferrichlorid gelb gefärbt, so vereinigt man sie zur Bestimmung mit dem Kolbeninhalte.

Statt das Ferrosalz im Kolben selbst durch Auflösen von metallischem Eisen zu bereiten, kann man auch Ferrosulfat oder Mohr'sches Salz anwenden, nur unter der Voraussetzung, dass dieselben vollkommen frei von Ferrisalzen sind; man löst das Salz in möglichst wenig Wasser und setzt dann rauchende Salzsäure zu. Ist die Lösung gelb gefärbt, so erwärmt man sie und reducirt das Ferrisalz durch die genau erforderliche Menge Stannochlorid. Die Anwendung metallischen Eisens ist vorzuziehen, besonders bei noch fehlender Uebung.

1766. Morgan und Bates[1]) haben dem Verfahren eine sehr praktische Form gegeben; sie benutzen eine titrirte Lösung von Ferrichlorid und eine Lösung von Stannochlorid.

In einen einfachen Kolben lässt man, während ein Strom von Kohlensäure, welcher genügend stark ist, um jeden Luftzutritt zu verhindern, eingeleitet wird, ein bekanntes Volumen der Ferrisalzlösung fliessen, fügt rauchende Salzsäure hinzu, erwärmt und lässt aus einer Burette mit gebogenem und so lang ausgezogenem Ausflussrohre[2]), dass die Spitze in die Ausbauchung des Kolbens reicht, die Stannochlorid-Lösung genau bis zur Entfärbung zufliessen (siehe § 583). Man erhält so das Werthverhältniss zwischen beiden Lösungen und somit den Titer der zweiten.

[1]) *J. anal. and appl. Ch.* **2** (1888), 384; *R. univ. d. M.* [3] **7** (1889), 222. Vergl. auch das folgende Verfahren § 1769.

[2]) Man kann eine Burette von der Construction benutzen, welche De Koninck für heisse Titrationen vorgeschlagen hat (siehe Fig. 146, Bd. I, S. 202).

In diese das Eisen jetzt ausschliesslich als Ferrosalz enthaltende Mischung schüttet man das Nitrat, erwärmt dann bis zur vollständigen Austreibung des Stickoxydes und ermittelt schliesslich die Menge Stannochlorid, welche nöthig ist, um das Eisen von Neuem genau vollständig in Ferrosalz überzuführen.

Diese Ausführung des Verfahrens hat den besonderen Vorzug, dass die Ferrosalz-Lösung nach Beendigung eines Versuches unmittelbar zu einem neuen Versuche benutzt werden kann. Die Zahl der Bestimmungen, welche man in dieser Weise auf einander folgen lassen kann, ist nur dadurch begrenzt, dass schliesslich die Flüssigkeit so stark verdünnt wird, dass die Endreaction der directen Titrirung des Eisens durch Stannochlorid nicht mehr mit genügender Schärfe erkannt werden kann.

1767. Das Verfahren von Morgan und Bates kann wieder, wie folgt, abgeändert werden[1]): Statt einer titrirten Lösung von Ferrichlorid benutzt man eine beliebige Lösung von Ferrochlorid und eine titrirte Lösung von Kaliumnitrat.

Zu Beginn einer Reihe von Versuchen bringt man Ferrochlorid und Salzsäure in den Kolben; sollte die Lösung durch etwas Ferrichlorid gefärbt sein, so reducirt man dieses genau durch Stannochlorid.

In diese ausschliesslich ferrosalzhaltige Lösung lässt man ein bekanntes Volumen einer titrirten Lösung von Kaliumnitrat fliessen und ermittelt, wenn die Reaction beendet ist, das zur Reduction des gebildeten Ferrichlorides erforderliche Volumen von Stannochlorid-Lösung. Man erhält so direct den Titer der Stannochlorid-Lösung in Bezug auf Nitrat ausgedrückt.

Ist dieser erste Versuch beendet, so geht man ohne Unterbrechung zu der Bestimmung der zu analysirenden Nitrate über. Zum Schluss der Reihe kann man den zuerst gefundenen Titer der Stannosalz-Lösung durch eine zweite Einstellung controlliren.

Die titrirte Lösung von Kaliumnitrat lässt sich nach der directen Methode aus reinem, gut getrocknetem Nitrat bereiten.

1768. Wie wir schon oben bemerkten, kann man, statt das durch das Nitrat gebildete Ferrisalz zu bestimmen, unter Anwendung einer bekannten Menge von Ferrosalz den Ueberschuss von letzterem zurücktitriren.

Die Bedingungen sind bei beiden Arten der Ausführung des Verfahrens die gleichen.

Eine bestimmte Menge Ferrosalz erhält man durch folgende Mittel:

1. Auflösen einer bekannten Menge Claviersaitendraht (99,6 % Eisen) oder eines anderen blanken Eisendrahtes, dessen Gehalt genau bestimmt ist, bei Luftabschluss.

---

[1]) De Koninck: nicht veröffentlicht.

2. Anwendung eines bestimmten Gewichtes von Mohr'schem Salz.

3. Anwendung eines abgemessenen Volumens einer Ferrosalzlösung, deren Titer unmittelbar vor dem Gebrauche durch Kaliumpermanganat oder Kaliumchromat genau bestimmt wird.

4. Genaue Reduction eines bekannten Volumens einer titrirten Ferrisalzlösung durch Stannochlorid (siehe § 583).

Zur Zurücktitrirung des Ferrosalz-Ueberschusses eignet sich, wenn eine Chloridlösung vorliegt, Permanganat weniger gut als Chromat (siehe § 595); will man Permanganat anwenden, so ist daher die Verwendung einer Ferrosulfat-Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure vorzuziehen.

1769. IV. **Durch Cuprichlorid und Stannochlorid**[1]). Man reducirt die stark saure und siedende Lösung von Cuprichlorid durch Stannochlorid, setzt, ohne das Kochen zu unterbrechen, das abgewogene Nitrat hinzu und titrirt, nach vollständiger Vertreibung des Stickoxydes, das wieder entstandene Cuprichlorid durch titrirtes Stannochlorid.

Den Titer der Stannochlorid-Lösung bestimmt man in diesem Falle am rationellsten durch vergleichende Titrirung mittels reinen Kaliumnitrates (vergl. § 1767).

Wie man sieht, ist das Verfahren dem vorigen durch Ferrichlorid und Stannochlorid ganz analog; es ist aber weniger sicher (selbst wenn die Luft von der zunächst erzeugten Cuprochlorid-Lösung, welche der Oxydation durch den Luftsauerstoff viel leichter zugänglich ist als die Ferrosalz-Lösung, mit grösster Sorgfalt abgehalten wird), weil die Reduction der Salpetersäure durch Cuprochlorid unter gewöhnlichen Umständen nicht mit Sicherheit als vollständig regelmässig verlaufend angenommen werden kann.

1770. V. **Durch Umwandlung in Ammoniak.** Dieses titrimetrische Verfahren, welches viel häufiger angewandt wird als das entsprechende durch Wägung (§§ 1754ff.), unterscheidet sich von letzterem nur durch die Art der Bestimmung des Ammoniaks. Man fängt das Ammoniak in einer mit titrirter Schwefelsäure oder Salzsäure beschickten Vorlage auf; ist alles Ammoniak übergegangen, so titrirt man den Säureüberschuss durch irgend eine alkalische Flüssigkeit, gewöhnlich Ammoniak oder Kalihydrat (§ 397).

1771. VI. **Durch Jodometrie**[2]). Dieses Verfahren basirt auf der Zersetzung der Nitrate bei Luftabschluss durch Salzsäure, welche so concentrirt sein muss, als überhaupt möglich ist, und in diesem Concentrationsgrade durch Zuleitung gasförmiger Chlorwasserstoffsäure erhalten wird.

Die Salzsäure kann mit Nitraten oder vielmehr mit Salpetersäure,

---

[1]) F. Jean: *Bull. Soc. ch.* [2] **26** (1876), 10.

[2]) De Koninck und Nihoul: *Z. angew. Ch.* **1890**, 477; *R. univ. d. M.* [3] **13** (1891), 52; G. McGowan: *J. ch. Soc.* **59** (1891), 530. Siehe auch J. F. Pool: *Nederl. Tijdsch. v. Pharm., Chem. en Toxic.* **11** (1899), 171.

welche sofort bei der ersten Einwirkung entsteht, in ziemlich complicirter Weise reagiren. Die Hauptreaction giebt Chlor:

$$6\,HCl + 2\,HNO_3 = 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,Cl_2;$$

gleichzeitig kann sich aber die freilich ziemlich unbeständige Verbindung NOCl bilden[1]):

$$3\,HCl + HNO_3 = NOCl + 2\,H_2O + Cl_2.$$

Dieser Verbindung verdankt das Königswasser seine gelbrothe Farbe. Unter gewissen Bedingungen, welche wir unten angeben werden, nimmt die Reaction schliesslich den der ersten Formel entsprechenden Verlauf. Das sich bildende Zwischenproduct reagirt seinerseits mit der Salzsäure, und die Endproducte sind Stickoxyd und Chlor. Auf dieser Chlorentwickelung beruht das Verfahren.

Das Chlor wird in einer Lösung von Kaliumjodid aufgefangen und das in Freiheit gesetzte Jod durch eine titrirte Lösung von Natriumhyposulfit bestimmt.

Die Zersetzung des Nitrates durch Salzsäure geschieht mit Hilfe des in Fig. 226 abgebildeten, auch zur Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in den Superoxyden dienenden Apparates (siehe § 650).

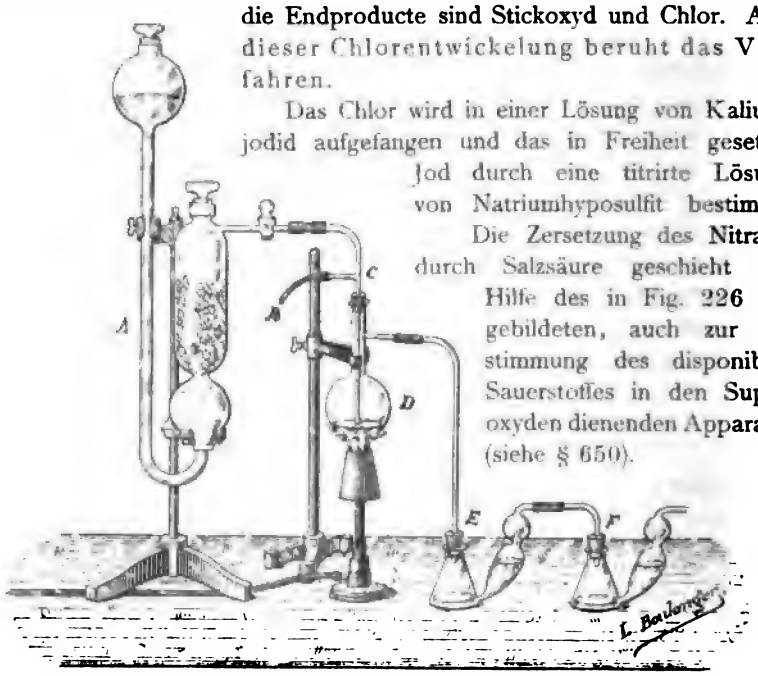


Fig. 226.

In einen kleinen Fractionirkolben *D* von 30 bis 50 cc Inhalt bringt man die zu analysirende Substanz mit 2 bis 3 cc Wasser für jedes Decigramm Nitrat, welches zu bestimmen ist. Durch den Stopfen, welcher den Hals des Kolbens verschliesst, ist ein unten ausgezogenes Rohr bis nahe an die Flüssigkeit eingeführt. Das obere Ende dieses Rohres ist zweiarmig und verbindet den Kolben einerseits mit dem Apparate *A*, in welchem Chlorwasserstoff durch Einwirkung von Schwefelsäure auf

[1]) G. Lunge und Pelet haben gezeigt, dass sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Salpetersäure nur NOCl, und nicht gleichzeitig NO_2Cl bildet (*Z. angew. Ch.* **1895**, 3).

stückigen Salmiak entwickelt wird[1]), andererseits durch *B* mit einem nicht mit abgebildeten Apparate, welcher reine Kohlensäure liefert; der Vorsicht wegen versieht man beide Apparate mit kleinen, mit Schwefelsäure gefüllten Waschvorrichtungen[2]).

Es ist ganz besonders wichtig, dass die angewandte Kohlensäure vollkommen luftfrei ist; denn der Sauerstoff würde auf die nitrirten gasförmigen Verbindungen einwirken und nitrose Dämpfe entwickeln, welche in Folge ihrer Reaction mit Kaliumjodid Jod frei machen und daher zu falschen Resultaten Veranlassung geben würden[3]).

Das seitliche Rohr des Kolbens wird mit zwei hinter einander angebrachten Volhard'schen Vorlagen *E* und *F* verbunden, welche eine Lösung von Kaliumjodid enthalten.

Der Apparat endet schliesslich in einen (nicht abgebildeten) pneumatischen Quecksilber-Verschluss, ohne welchen ein Ansaugen von Luft, in Folge der grossen Löslichkeit des Chlorwasserstoffgases und der Absorption des Chlors durch das Kaliumjodid, unfehlbar eintreten muss. Ein Ansaugen von Luft muss aber unbedingt und vollständig verhindert werden, weil durch sie aus den oben angeführten Gründen die Menge des in Freiheit gesetzten Jods vermehrt würde.

Ein solcher Verschluss lässt sich sehr einfach durch ein nicht zu weites Glasrohr und einen ganz kleinen, Quecksilber enthaltenden Erlenmeyer-Kolben herstellen. Man lässt das Rohr durch einen doppelt durchbohrten Stopfen etwa 2 bis 3 mm in das Quecksilber eintauchen. Durch die andere Stopfenbohrung geht ein entsprechend gebogenes Glasrohr, mit dessen Hilfe man das austretende Gas, namentlich bei Beginn der Operation, auffangen kann, um sich, wie wir später sehen werden, zu überzeugen, dass der Apparat vollkommen luftfrei ist.

Ist der Apparat zusammengestellt (das Nitrat war schon vorher in den Destillirkolben gebracht), so verdrängt man aus ihm die Luft durch einen ziemlich starken Kohlensäurestrom. Nach einiger Zeit überzeugt man sich, dass das aus dem Apparate austretende Gas nur aus Kohlensäure besteht, indem man eine Probe in einem Reagircylinder auffängt und durch

[1]) De Koninck: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 467.

[2]) Diese Waschvorrichtungen sind nicht abgebildet.

[3]) Um genügend reine Kohlensäure zu erhalten, muss man, wie Bernthsen (*Z. anal. Ch.* **21** (1882), 63) angegeben hat, weissen gestossenen Marmor anwenden, welchen man erst mit Wasser und mit verdünnter ausgekochter Salzsäure in luftleerem Raume erhitzt hat und dann bei Luftabschluss hat erkalten lassen. Nach Kreusler (*Landw. Vers.-St.* **31** (1884), 227) enthält das so dargestellte Gas noch etwa $^1/_{2500}$ seines Volumens Luft. De Koninck hat jedoch gute Resultate mit ihm erhalten.

Wir wollen noch bemerken, dass bei der Bereitung der Kohlensäure zu starke Salzsäure (z. B. die rauchende Säure des Handels) nicht angewandt werden darf, weil deren Dämpfe, wenn sie in den Kolben vor der vollständigen Austreibung der Luft durch die Kohlensäure gelangen, zu falschen Resultaten Veranlassung geben würden. In diesem Falle würde eine weitere Waschvorrichtung unbedingt erforderlich sein.

Kalilauge absorbiren lässt: sie muss von derselben gelöst werden, ohne dass ein Gasrest zurückbleibt.

Nun lässt man Chlorwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung des Kolbeninhalts zutreten. Hat man nicht mehr Wasser angewandt, als oben angegeben ist, so genügt die durch die Auflösung des Gases eintretende Erwärmung, um die Reaction einzuleiten. Ist das nicht der Fall, so erwärmt man ganz schwach, jedoch erst, nachdem der Kolbeninhalt in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv gelb und es entwickeln sich Gasblasen. Während dieser ganzen Operation leitet man einen schwachen Kohlensäurestrom durch, um ein Zurücktreten von Luft zu verhindern und den Austritt des Chlors zu erleichtern.

Ist die Reaction in dem Kolben beendet, was man daran erkennt, dass sich keine Bläschen mehr entwickeln und die Farbe des Nitrochlorids verschwunden ist, so schliesst man den Hahn des Salzsäure-Apparates und erwärmt, anfangs ganz schwach, später etwas stärker, und verstärkt den Kohlensäurestrom, um die Chlorreste in die Vorlage überzutreiben; es schadet nicht, wenn hierbei der Kolbeninhalt trocken gedampft wird.

Es ist jetzt nur noch das in der Vorlage in Freiheit gesetzte Jod zu bestimmen[1]), was am besten durch Natriumhyposulfit geschieht (vergl. § 1417).

Wie es scheint, wird die Wirkung des Chlorwasserstoffes und die Entwickelung des Chlors begünstigt, wenn man dem Nitrate Manganochlorid zusetzt[2]).

Das Verfahren ist dadurch etwas vereinfacht worden, dass man das Nitrat mit Kaliumjodid und Phosphorsäure behandelt[3]); bei dieser Modification, welche einige besondere Vorsichtsmaassregeln erfordert und welche wohl noch genauer zu prüfen ist, wird das bereits im Kolben entwickelte Jod aufgefangen und bestimmt.

1772. VII. **Durch Chromioxyd.** Man verfährt, wie bei der Bestimmung durch Wägung angegeben ist, welche auf derselben Reaction beruht (§ 1760). In der schliesslich erhaltenen Lösung wird das Chromat jodometrisch oder durch ein anderes Titrirverfahren bestimmt.

1773. VIII. **Durch Ueberführung in Chlorid.** Statt das aus dem Nitrate erhaltene Chlorid (§ 1762) durch Wägung zu bestimmen, kann man es auch titriren, und zwar um so besser, als durch die Versuchsbedingungen selbst ein vollkommen neutrales Chlorid erhalten wird und daher Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indicator angewandt werden kann (§ 1444).

---

[1]) Ueber einige besondere Vorsichtsmaassregeln zur Erreichung der höchsten Genauigkeit vergl. die Originalabhandlung von De Koninck und Nihoul (l. cit.).

[2]) Gooch und Grüner: *Sill. Am. J.* [3] **44** (1892), 117.

[3]) Grüner: *Sill. Am. J.* [3] **46** (1893), 42.

1774. IX. **Durch Indigo**[1]). Ausser dem jodometrischen Verfahren, welches, wenn es mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt wird, ziemlich langwierig ist, sind alle anderen titrimetrischen Verfahren zur Bestimmung der Nitrate wenig geeignet, wenn es sich um Bestimmung sehr geringer Mengen dieser Verbindungen, wie sie bei der Untersuchung mancher Producte und namentlich bei der Untersuchung von Trinkwässern vorkommen, handelt. In diesem Falle wendet man gewöhnlich das Verfahren an, welches auf der Ueberführung des Indigo in Isatin durch Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure beruht.

Die Reaction verläuft nicht ganz regelrecht; man muss daher, um befriedigende Resultate zu erhalten, unter ganz bestimmten Bedingungen und durch Vergleich mit einer Lösung eines reinen Nitrates (Kaliumnitrat), welche annähernd die gleiche relative Menge Salpetersäure wie die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, arbeiten.

Fresenius[2]) empfiehlt die Ausführung in folgender Weise:

Man stellt zunächst einen Vorversuch an. Zu dem Zwecke misst man 25 cc des zu untersuchenden Wassers in einem Kolben von etwa 200 cc Inhalt ab und fügt in einem zusammenhängenden Strahle unter Umschwenken 50 cc reine Schwefelsäure hinzu. Nun lässt man, ebenfalls so schnell wie möglich, Indigolösung (siehe unten) zufliessen, bis bleibende grünliche Färbung entsteht.

Hat man bei diesem Versuche mehr als 20 cc Indigolösung nöthig, so muss man den Versuch wiederholen, nachdem man das Wasser in einem geeigneten, bestimmten Verhältnisse verdünnt hat.

Es folgt ein zweiter Versuch: 25 cc des event. verdünnten Wassers werden mit dem gleichen Volumen Indigolösung, welches bei dem Vorversuche angewandt war, und mit dem dem Gesammtvolumen von Wasser und Indigolösung gleichen Volumen Schwefelsäure versetzt; nun lässt man aus der Burette Indigolösung bis zu bleibender Grünfärbung einfliessen. Der Gesammtverbrauch von Indigo wird erheblich grösser sein als bei dem Vorversuche.

Ein dritter, diesmal definitiver Versuch wird wie der zweite ausgeführt, mit dem einzigen Unterschiede, dass man den abgemessenen 25 cc Wasser sogleich das nahezu gleiche (nur um $^1/_2$ cc kleinere) Volumen Indigolösung wie bei dem zweiten Versuche zufügt. Man notirt nun das Gesammtvolumen der verbrauchten Indigolösung.

Man hat nun den annähernden Werth des Reagens durch einen Versuch mit reinem Nitrat zu ermitteln; hierzu wird man durch geeignete Verdünnung der vorräthigen titrirten Lösung dieses Salzes (siehe unten)

---

[1]) Boussingault: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **48** (1856), 153; Trommsdorff: *Z. anal. Ch.* **8** (1869), 364 und **9** (1870), 171; Goppelsroeder: das. **9** (1870), 3 und **10** (1871), 266; Struve: das. **11** (1872), 25; van Bemmelen: das. **11** (1872), 136; Warington: *Ch. N.* **35** (1877), 45 u. 57; *J. ch. Soc.* **35** (1879), 578.

[2]) *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., II., 157.

am besten eine Lösung bereiten, welche so genau wie möglich dem durch die ersten Versuche titrirten Wasser äquivalent ist; diese Lösung unterwirft man genau den gleichen Versuchen wie die ersten. Wenn die Ziffern annähernd übereinstimmen, so findet man durch Verhältnissrechnung die Menge Salpetersäure, welche in dem analysirten Wasser enthalten war; im anderen Falle bereitet man, auf Grund der erhaltenen Resultate, eine neue Lösung von Kaliumnitrat und verfährt mit dieser in der angegebenen Weise.

Die in Vorrath zu haltende titrirte Nitratlösung stellt man auf $T_{N_2O_5} = 0{,}001$ gr durch Auflösen von 1,8724 gr Kaliumnitrat auf 1 Liter dar.

Die Indigolösung bereitet man durch Auflösen von Indigocarmin (Indigosulfat, Indigoschwefelsäure) in so viel Wasser, dass man von der Lösung 6—8 cc auf 1 mgr Salpetersäure-Anhydrid (N_2O_5) gebraucht.

Warington[1]) wendet mit Recht reines Indigotin (sublimirten Indigo) an; er löst davon mittels Schwefelsäure 2 gr auf 1 Liter.

1775. X. **Durch Kaliumstannosulfat**[2]). In Gegenwart eines starken Ueberschusses von Schwefelsäure scheinen Stannosalze regelrecht auf Nitrate zu reagiren.

Man hat diese Reaction[3]) unter Zusatz von Diphenylamin als Indicator zu Nitrat-Bestimmungen benutzt; die durch das Diphenylamin bewirkte blaue Farbe verschwindet mit Beendigung des Versuches.

Nach den Untersuchungen des Verfassers dieses Verfahrens kann das Kalium-Stannosulfat nicht durch Stannochlorid ersetzt werden; in Gegenwart von Chloriden würde daher das Verfahren nicht anwendbar sein.

C. Durch Gasometrie.

1776. I. **Durch den Nitrometer**[4]). Dieses Verfahren beruht auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd durch Quecksilber in Gegenwart concentrirter Schwefelsäure und auf der Messung des entstandenen Gases. Der praktischste Apparat für diese Bestimmung ist der Nitrometer von Lunge (Fig. 227). Er besteht aus einer Gasburette[5]), welche mit ihrem unteren Theile durch einen widerstandsfähigen Kautschukschlauch mit einem Gleichgewichts-(Niveau-)Rohre in Verbindung steht. Am oberen Theile befindet sich ein Hahn mit verlängerter Nuss, welche zwei schräge Oeffnungen hat, so dass die Burette nach

[1]) *J. ch. Soc.* **35** (1879), 578.

[2]) Marignac'sches Salz: *Ann. d. mines* [5] **12** (1857), 54.

[3]) A. Longi: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 23.

[4]) W. Crum: *Phil. Mag.* [3] **30** (1848), 426; Frankland und Armstrong: *J. ch. Soc.* [2] **6** (1868), 77; Warington: das. **35** (1879), 375; Davis: *Ch. N.* **37** (1878), 45; Lunge: *B.* **11** (1878), 434; A. Barillé: *Bull. Soc. ch.* [3] **11** (1894) 434; Em. Henry: *Bull. Soc. ch.* [3] **11** (1894), 24; J. R. Pitmann: *J. Soc. of chem. Ind.* **19** (1900), 982; C. H. Shepard: *Ch. N.* **84** (1901), 83.

[5]) Zweckmässig oben zu einer 50 cc fassenden Kugel erweitert.

Belieben geschlossen oder mit der trichterförmigen oberen Erweiterung oder mit einem gebogenen Zuleitungsrohre in Verbindung gesetzt werden kann.

Die Burette ist vom Hahne aus in Cubikcentimeter getheilt.

Um mit dem Nitrometer eine Bestimmung auszuführen, giesst man in ihn zunächst so viel Quecksilber, dass bei gehobenem Niveaurohre ein kleiner Theil dieses Rohres, die Burette aber ganz mit dem Metalle gefüllt ist. Dann giesst man in den Trichter die sehr concentrirte Lösung des zu untersuchenden Nitrates[1]) und dreht, nachdem man das Niveaurohr etwas gesenkt hat, den Hahn langsam auf, so dass die Flüssigkeit, aber keine Luftblase in die Burette gelangt.

Fig. 227.

Man reinigt den Trichter zunächst mit $^1/_2$ cc Wasser, dann zwei- bis dreimal mit concentrirter Schwefelsäure, welche vollkommen frei von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen und von Ammoniak sein muss und welche man langsam und unter Schütteln des Quecksilbers, um eine für den Apparat gefährliche Erhitzung zu vermeiden, in die Burette eintreten lässt.

C. H. Shepard[2]) zieht vor, das Nitrat direct mit 95 %iger Schwefelsäure zu lösen und den Trichter mit derselben Säure zu waschen. Es ist so keine Erwärmung des Nitrometers zu befürchten.

Man nimmt nun die Burette aus ihrem Gestell heraus, legt sie, um die Lösung mit einer recht grossen Oberfläche des Quecksilbers in Berührung zu bringen, fast horizontal um, richtet sie schnell wieder auf und wiederholt dieses Manöver mehrere Male, um eine Art Mischung des Quecksilbers mit der Flüssigkeit zu bewirken. Vermehrt sich das Volumen des Stickoxydes nicht mehr, so bringt man die Burette an ihren Platz zurück und überlässt sie der Ruhe, bis sich die gebildete emulsionsartige Masse wieder geklärt hat.

Um das Gas, behufs der Ablesung seines Volumens, unter atmosphärischen Druck zu bringen, bringt man das Gleichgewichtsrohr in eine solche Höhe, dass das Quecksilber in ihm und in der Burette gleiches Niveau hat; unter diesen Umständen steht das Stickoxyd, in Folge der in der Burette befindlichen Säure, unter einem etwas zu schwachen

[1]) Man kann auch die feste Substanz hineinbringen und in wenig Wasser lösen.
[2]) *Ch. N.* **84** (1901), 83.

Drucke. Man giesst nun einige (2—3) Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure in den Burettentrichter und öffnet ganz wenig den Hahn: ein Theil der Säure fliesst in die Burette. Dann senkt man vorsichtig das Niveaurohr, um den Rest der Säure bis auf einen Tropfen, welcher in Folge der Capillarität im Hahn verbleibt, in die Burette eintreten zu lassen; in dieser Stellung klemmt man das Niveaurohr fest, schliesst den Hahn, wartet, bis die an den Wänden haftende Säure abgeflossen ist, und liest das Volumen, welches das Stickoxyd einnimmt, ab. Bei der Berechnung berücksichtigt man Temperatur und barometrischen Druck.

De Koninck zieht diese neue Art[1]) zu verfahren der sonst üblichen vor, welche darin besteht, den Einfluss der Säuresäule bei der Berechnung zu berücksichtigen, indem man das Gleichgewichtsrohr so stellt, dass das Quecksilber um eine äquivalente Menge darin höher steht als in der Burette. Sie hat unter anderen Vorzügen den, dass die reine Säure die innere Burettenwand abspült, wodurch die Ablesung erleichtert wird.

Um den Apparat für eine neue Bestimmung wieder in Ordnung zu bringen, dreht man den Hahn so, dass die Burette mit dem Leitungsrohr communicirt, und hebt das Niveaurohr, bis das Quecksilber an der Nuss des Hahnes steht. Hierauf bringt man durch den Trichter zwei- bis dreimal reine Schwefelsäure hinein, wobei man den Apparat umschwenkt, und entfernt schliesslich die Säure wieder durch das Leitungsrohr.

Um das Gewicht des entwickelten Volumens Stickoxyd[2]) zu erhalten, geht man von dem Gewicht eines unter Normal-Druck (760 mm) und Normal-Temperatur (0°) stehenden Cubikcentimeters des Gases (0,0013436 gr) aus und rechnet demgemäss das abgelesene Gasvolumen auf den Normalzustand um. Zur Vermeidung dieser Umrechnung hat man Tabellen, welche das Gewicht von 1 cc Stickoxyd bei den verschiedenen innerhalb der Beobachtungsgrenzen unter gewöhnlichen Umständen liegenden Temperaturen und Barometerständen angeben.

Beispiel. Um den Stickstoff in käuflichem Natriumnitrat zu bestimmen, schüttet man die abgewogene Probe (etwa 0,35 gr) in den Trichter des Nitrometers[3]), giesst $^1/_2$ cc Wasser hinzu und lässt die Flüssigkeit nach erfolgter Lösung in die Burette treten; zum Nachspülen und Lösen der letzten Reste des Salzes benutzt man einmal $^1/_2$ cc Wasser, dann zwei- oder dreimal concentrirte Schwefelsäure (im Ganzen 15 cc).

1777. II. **Durch das Wasserstoff-Deficit, in alkalischer Lösung**[4]).

[1]) Sie ist unseres Wissens nirgends beschrieben worden.

[2]) Da sich das Stickoxyd in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure befindet, ist es trocken; man braucht also die Spannung des Wasserdampfes nicht zu berücksichtigen. Die Spannung der Schwefelsäure ist praktisch gleich Null.

[3]) Für die angegebene Nitratmenge muss der Nitrometer mindestens 130 cc Inhalt haben und oben für die ersten 50—80 cc eine Erweiterung tragen.

[4]) F. Schulze: *Z. anal. Ch.* **2** (1863), 305; *Z. Ch.* [2] **4** (1868), 294; E. Schulze: *Z. anal. Ch.* **6** (1867), 379.

Aluminium löst sich durch Behandeln mit einer Lösung von Alkalihydrat unter Entwickelung von Wasserstoff; in Gegenwart eines Nitrates führt dieser Wasserstoff den Salpeterstickstoff in Ammoniak über (§ 1751, Nr. 9).

Um das auf dieser Reaction beruhende Verfahren auszuführen, behandelt man das Nitrat in einem geeigneten gasometrischen Apparate (Azotometer, Calcimeter od. dergl., siehe Fig. 164, § 402 und Fig. 165, § 403) mit einer gewogenen Menge Aluminiumpulver und mit einer Lösung von reinem Alkalihydrat.

Andererseits ermittelt man durch einen blinden Versuch das Verhältniss zwischen dem Aluminium und dem Wasserstoff, welcher durch dasselbe entwickelt werden kann. Dieser Versuch ist unbedingt nöthig, weil das käufliche Aluminium nicht ganz rein ist und das Verhältniss bei verschiedenen Sorten von dem theoretischen Verhältnisse stets abweicht.

1778. III. **Durch das Wasserstoff-Deficit, in saurer Lösung**[1]). Wir haben früher (§ 1756) gezeigt, dass die Nitrate durch Behandeln mit Eisen und einer Säure in Ammoniumsalze übergeführt werden:

$$2\,KNO_3 + 10\,H_2SO_4 + 8\,Fe = K_2SO_4 + 4\,Fe_2(SO_4)_2 + (NH_4)_2\,SO_4 + 6\,H_2O.$$

Die Menge des gesuchten Nitrates erhält man durch das Deficit von Wasserstoff, welcher bei der Reaction zwischen Eisen und Schwefelsäure entwickelt wird, d. h. durch die Differenz zwischen dem Volumen Wasserstoff, welches man unter diesen Umständen erhalten müsste, wenn kein Nitrat zugegen wäre, und demjenigen, welches man wirklich erhält.

Die theoretische Menge Wasserstoff kann erhalten werden entweder durch Einwirkung einer bestimmten Menge Eisen auf Schwefelsäure im Ueberschuss, oder durch Einwirkung einer bekannten Menge Säure auf Eisen im Ueberschuss.

Der Autor des Verfahrens giebt dem zweiten Mittel, als dem leichter zu handhabenden und genaueren, den Vorzug.

Man behandelt das genau neutrale Nitrat mit durch Wasserstoff reducirtem Eisen im Ueberschuss und mit einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure in einem gasometrischen Apparate, welcher die Messung des erzeugten Wasserstoffes gestattet.

Es ist vortheilhaft, gleichzeitig metallisches Kupfer anzuwenden. In Berührung mit dem Eisen begünstigt und beschleunigt dasselbe die Reaction[2]) in Folge eines elektrolytischen Vorganges; man erhält ein geeignetes Metallgemisch, indem man auf das im Kolben befindliche Eisen eine Lösung von Cuprisulfat in dem Verhältnisse giesst, dass auf 3 gr Eisen 10 cc einer 10%igen Lösung des Kupfersalzes kommen.

[1]) Ulsch: *Z. anal. Ch.* **30** (1891), 182 und **31** (1892), 392. Siehe auch L. van Wissel's Prüfungen der Methoden von Ulsch u. A. m.: *J. Landw.* **48** (1900), 105.

[2]) Ulsch: *Z. anal. Ch.* **31** (1892), 392.

Die Resultate, welche man mit der Eisen-Kupfer-Mischung erhält, sind viel genauer als die mit Eisen allein erzielten.

D. Monnier und H. Auriol[1]) wenden Natriumamalgam an; die Ausführung des Versuches soll nur $^1/_4$ Stunde in Anspruch nehmen.

1779. IV. **Durch Ferrochlorid, Schloesing'sches Verfahren**[2]). Das Verfahren kann, wie alle analogen Verfahren, zweierlei Formen annehmen: entweder man fängt das entstandene Stickoxyd auf und berechnet

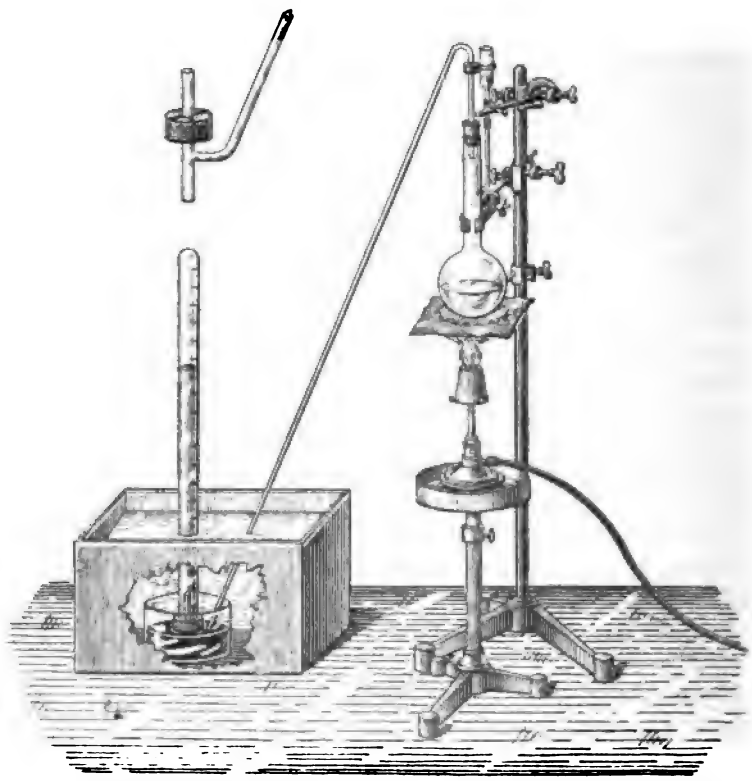


Fig. 228.

unter Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck sein Gewicht, oder man verfährt durch Vergleich, d. h. man behandelt neben ein-

[1]) *Arch. des Sc. phys. et nat. de Genève* [3] **31** (1894), 352.

[2]) Schloesing: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **40** (1853), 479; F. Schulze und Wulfert: *Landw. Vers.-St.* **12** (1869), 164; Reichardt: *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 24; F. Jean: *Bull. Soc. ch.* [2] **26** (1876), 10; Wolff: *Z. anal. Ch.* **21** (1882), 137; Warington: *J. ch. Soc.* **37** (1880), 468 und **41** (1882), 435; Wagner: *Ch.-Z.* **8** (1884), 651; Wilfahrt: *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 411; Spiegel: *B.* **23** (1890), 1361; Scheiding: *Ch.-Z.* **14** (1890), 635; Schmidt: *Ch.-Z., Repert.*, **14** (1890), 187; Tiemann-Gärtner: *Die chem. u. mikroskop.-bakteriolog. Untersuchg. des Wassers* (Braunschweig 1889), S. 170.

ander und unter genau gleichen Verhältnissen das zu analysirende Nitrat und ein bekanntes Gewicht von reinem Nitrat und eliminirt so alle der Reaction anhaftenden Fehlerquellen; eine einfache Proportion giebt dann die Menge des in dem analysirten Stoffe enthaltenen Nitrates, da die Gewichte der erhaltenen Mengen Salpetersäure bez. Nitrate offenbar in demselben Verhältnisse stehen, wie die erhaltenen Gasvolumina.

In beiden Fällen wird der Versuch in gleicher Weise ausgeführt, soweit er sich auf die Gewinnung des Stickoxydes bezieht.

Man hat verschiedene Arbeitsweisen und Apparate vorgeschlagen[1]); wir beschreiben nur die von De Koninck erprobte Anordnung[2]), welche sich auch unter den Händen wenig geübter Analytiker vorzüglich bewährt hat und welche der Möglichkeit des Zurücksteigens sicher vorbeugt.

Der Apparat (Fig. 228) besteht aus einem Fractionirkolben von etwa 200 bis 300 cc Inhalt, dessen seitliches Rohr senkrecht aufgebogen ist und durch Vermittelung eines Stückchens Kautschukschlauch einen kleinen Trichter trägt. Der Kautschuk wird durch einen an dem Hauptgestell angebrachten Schraubenquetschhahn zusammengedrückt.

Auf den Hals des Kolbens ist ein ziemlich enges, nach unten gebogenes Ableitungsrohr aufgesetzt. Um den aufsteigenden Theil dieses Rohres ist ein Streifen Kork gelegt, welcher mit Reibung verschiebbar ist und durch einen Ring von Metalldraht gleichzeitig den Trichter hält. Das Ableitungsrohr hat eine solche Länge, dass die Niveaudifferenz zwischen der oberen Umbiegung und dem unteren Ende etwa 80 bis 85 cm erreicht.

Das untere Ende ist in einer besonderen, nebenstehend in grösserem Maassstabe dargestellten Weise hergerichtet. Es ist an das vom Kolben herabkommende Rohr ein 6 bis 7 cm langes, an beiden Seiten offenes verticales Rohr von 7 bis 9 mm Durchmesser[3]) angeschmolzen, dessen oberer Theil einen Korkring von etwa 10 mm Dicke trägt, in dessen obere Fläche 3 bis 4 Rinnen radial eingeschnitten sind.

Diese Vorrichung taucht in eine Krystallisirschale, auf deren Boden sie ruht; die kleine Schale ist mit so viel Quecksilber gefüllt, dass dasselbe das vom Kolben kommende Rohr schliesst, ohne jedoch die obere Kante des Korkringes zu erreichen.

Das Ganze steht in einem Wasserbehälter, so dass es hoch vom Wasser bedeckt ist.

Die mit Wasser gefüllte graduirte Röhre, welche das Stickoxyd aufnehmen soll, wird über das kleine verticale Rohr geschoben und ruht

[1]) Siehe hauptsächlich Wilfahrt: l. cit.; Kratschmer: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 608; Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., II., S. 709.

[2]) Eine Combination dieses Apparates mit dem Schiff'schen Azotometer ist von C. Davidson (*Ch. N.* **81** (1900), 97) beschrieben worden.

[3]) Es muss etwas weiter sein, als aus der Abbildung zu schliessen ist.

auf dem Korkringe; sie taucht also nicht in das Quecksilber und steht durch die Rinnen in leichter Verbindung mit dem Wasser des Behälters.

Vermöge dieser Vorrichtung tritt ein in dem Kolben entwickeltes Gas durch die wenigen Millimeter Quecksilber hindurch, welche die Verbindungsstelle beider Rohre bedecken, steigt in dem verticalen Rohrstücke hoch und tritt, ohne dass ein Verlust möglich ist, in die graduirte Messröhre ein; tritt umgekehrt in dem Apparat eine Druckverminderung ein, so steigt nur das Quecksilber in das Leitungsrohr, kann aber, in Folge der Höhe desselben, nie in den Kolben gelangen, mag der Operirende noch so unaufmerksam verfahren.

Dasselbe Resultat würde auch durch ein einfach in das Quecksilber tauchendes Leitungsrohr erreicht werden; es kann dann aber bei einer schnellen Gasentwickelung vorkommen, dass einige Gasblasen ausserhalb der Messröhre aufsteigen, oder dass, wenn man das hoch gebogene Ende der Leitungsröhre in die Oeffnung der Messröhre steckt, das in dieser enthaltene Wasser in die Leitungsröhre dringt und zu einer Absorption Veranlassung giebt.

Der oben beschriebene Apparat hat in dem De Koninck'schen Laboratorium auch in Schülerhänden nie versagt.

Um eine Bestimmung auszuführen, bringt man in den Kolben durch den Hals 40 cc einer concentrirten Lösung von Ferrochlorid (etwa 200 gr Eisen in 1 Liter) und dann ein gleiches Volumen Salzsäure (1,1 sp. G.); mit derselben Säure füllt man das seitliche Rohr bis in die Trichterröhre. Hat man sich überzeugt, dass der so beschickte Apparat vollkommen dicht schliesst, so bringt man den Kolbeninhalt zum Sieden und behält diese Siedetemperatur bei, bis die Luft vollständig ausgetrieben ist, was man an dem eigenthümlich knatternden Geräusch, welches durch die Condensation der Wasserdämpfe in dem Wasser des Behälters entsteht, und ferner auch daran erkennen kann, dass sich an der Oeffnung des Leitungsrohres, über welche man, um sich von der Thatsache zu überzeugen, einen kleinen mit Wasser gefüllten Reagircylinder schieben kann, keine Gasblasen zeigen.

Ist das Austreiben der Luft erreicht, so stülpt man die mit Wasser gefüllte, auf 100 cc graduirte Messröhre über und hält sie durch ein Gestell fest.

Andererseits giesst man in den Trichter am Entwickelungskolben 10 cc einer Lösung von reinem Kalium- oder Natriumnitrat, welche eine genau bestimmte Menge (35 bis 40 gr) dieses Salzes in 1 Liter enthält[1]). Man zieht die Flamme zurück, und wenn das Quecksilber in dem Leitungsrohre anfängt, hochzusteigen — ein Zeichen, dass im Kolben eine Druckverminderung entstanden ist —, so öffnet man sehr

[1]) 0,4 gr Kaliumnitrat geben unter den Versuchsbedingungen etwa 95 bis 100 cc Stickoxyd.

vorsichtig den Quetschhahn, welcher den Trichter abschliesst, und lässt die Nitratlösung in den Apparat fliessen.

Sobald die Flüssigkeit bis zur Trichterröhre gesunken ist, schliesst man den Quetschhahn wieder. Man reinigt den Trichter durch Zugiessen von Salzsäure (1,1 sp. G.), welche man mit der gleichen Vorsicht wie vorher, so dass jeder Zutritt von Luft vollständig vermieden wird, einfliessen lässt.

Nun erhitzt man den Kolbeninhalt von Neuem zum Sieden und führt die Reaction zwischen der Salpetersäure und dem Ferrochloride und die Austreibung des entstandenen Stickoxydes zu Ende. Man setzt das Sieden so lange fort, bis man keine Blase mehr in der Messröhre aufsteigen sieht.

Diese wird dann bei Seite geschoben und durch eine zweite ersetzt, um genau in der gleichen Weise, nach einander und ohne jeden Verzug, mit den zu analysirenden Nitraten zu verfahren, von welchen man Lösungen in der Art hergestellt hat, dass in 10 cc möglichst genau ebenso viel Salpetersäure enthalten ist, wie in der bei dem ersten Versuche angewandten Menge (0,35 bis 0,4 gr) reinen Nitrates. Die Messröhren werden der Reihe nach bei Seite gestellt. Zum Schlusse wird noch ein Controllversuch mit 10 cc der titrirten Lösung von reinem Kalium- oder Natriumnitrat ausgeführt.

Mit der angegebenen Menge Ferrochlorid kann man ohne Unterbrechung 8 bis 9 Versuche, einschliesslich der als Vergleichsbasis dienenden, ausführen. Man kann sogar eine noch grössere Anzahl ausführen, wenn man in dem Kolben das gebildete Ferrichlorid durch eine concentrirte Lösung von Stannochlorid zu Ferrochlorid reducirt[1]); man muss nur Sorge tragen: erstens, dass das Stannochlorid nicht vorherrscht, weil es zu der Bildung von Ammoniumsalz oder Hydroxylaminchlorhydrat Veranlassung geben kann (siehe § 1751, Nr. 12); zweitens, dass Trichter und seitliches Rohr gut durch die Salzsäure gereinigt werden. Man ist in der Anzahl der Versuche nur dadurch beschränkt, dass sich in dem Kolben die Chloride bis zu ihrem Auskrystallisiren anreichern und dadurch das Sieden unregelmässig machen.

Fig. 229.

Zum Schlusse der Bestimmungen hat man noch die Volumina der erhaltenen Stickoxyde unter gleichen Bedingungen zu beobachten.

Zu dem Zwecke nimmt man eine Messröhre nach der anderen heraus, indem man ihre Oeffnung mit dem Daumen verschliesst, und taucht sie in einen grossen, mit Wasser gefüllten Cylinder (Fig. 229). Sobald man sicher ist, dass sie alle voll-

[1]) De Koninck und Nihoul: nicht veröffentlichte Versuche.

kommen gleiche Temperatur haben, hebt man sie, um sie nicht durch Berühren mit den Fingern zu erwärmen, mit einem hölzernen Halter heraus und liest das Gasvolumen ab. Man taucht sie in den Cylinder so weit ein, dass das Wasser aussen und innen im gleichen Niveau ist.

Zur Erleichterung der Operationen für eine grössere Anzahl von Bestimmungen hat De Koninck einen besonderen Behälter aus Zink construirt (Fig. 230), welcher innen lackirt ist, damit das Metall durch etwa ausfliessendes Quecksilber nicht angegriffen wird. Der eigentliche Behälter *A* von rechtwinkliger Form hat an der einen Seite eine Verlängerung *B*, welche es ermöglicht, die Messröhren zu füllen, ohne dass der Behälter übertrieben grosse Dimensionen erhält.

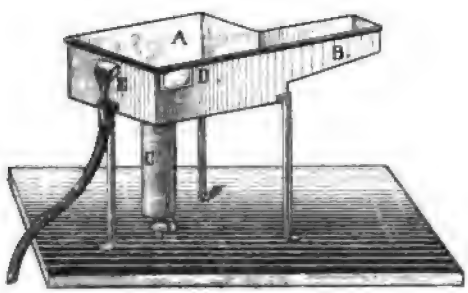


Fig. 230.

Das Uebertragen der einzelnen Messröhren in den Glascylinder (Fig. 229), zum Ablesen der vom Stickoxyd eingenommenen Volumina, wird durch die cylindrische Vertiefung *C*, welche an einer Ecke des Behälters angebracht ist, vermieden. Für das Ablesen ist eine kleine Glasscheibe *D* eingekittet.

Der Cylinder *C* ist mit einem Hahn versehen, durch welchen man den Apparat leicht entleeren kann. Um bei dem beständigem Wasserzuflusse, welcher zur Erhaltung der gleichen Temperatur des Behälterinhaltes erforderlich ist, ein Ueberlaufen zu verhindern, dient der Ablauf *E*.

Verfährt man nicht durch Vergleich, so kann man einen kleineren Kolben und eine geringere Menge Ferrosalz anwenden. Bei Feststellung des Volumens des Stickoxydes sind natürlich auch Temperatur und Luftdruck zu berücksichtigen und diese Factoren in die Umrechnung auf das Gewicht, für welche es besondere Tabellen giebt, einzuführen (vergl. S. 498).

Wie wir schon oben bemerkten, ist das Vergleichsverfahren genauer als die directe Messung und auch schneller ausführbar, wenn man mehrere Bestimmungen nach einander zu machen hat.

Das Verfahren durch directe Messung des Stickoxydes hat noch zwei kleine Fehlerquellen, welche darin bestehen, dass das Stickoxydgas in Wasser nicht ganz unlöslich ist und dass das in der Messröhre enthaltene Wasser nicht ganz frei von Sauerstoff ist, wodurch eine Absorption des Stickoxydes unter Bildung von salpetriger Säure stattfinden kann.

Die zweite Fehlerquelle kann man unwirksam machen, indem man statt Wasser eine 1 %ige, mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung von

Kaliumjodid anwendet; denn dieses reducirt die salpetrige Säure sofort bei ihrer Bildung wieder zu Stickoxyd[1]).

Wahrscheinlich würde man auch gleich genaue Resultate erzielen, wenn man dem Wasser eine kleine Menge einer alkalischen Lösung von Stannochlorid oder einer tartro-alkalischen von Ferrosalz, welche beide den Sauerstoff absorbiren würden, zusetzte.

Kreusler beugt den genannten Uebelständen vor, indem er einen so angeordneten Apparat anwendet, dass das Gas in einem durch kochendes Wasser gespeisten Behälter aufgefangen wird[2]).

Statt durch den Wasserdampf kann man die Luft und schliesslich das Stickoxyd auch durch Kohlensäure aus dem Apparate austreiben und die Gase über Kalilauge auffangen, welche die Kohlensäure absorbirt[3]). In Rücksicht auf die Schwierigkeit der Darstellung reiner Kohlensäure dürfte diese Modification weniger genaue Resultate ergeben; eine Erleichterung der Ausführung des Verfahrens bietet sie nicht.

1780. V. **Durch Chromioxyd**[4]). Dieses Verfahren, bei welchem die Arbeitsweise die gleiche ist wie die im § 1760 angegebene, besteht darin, dass man das erhaltene Gasgemisch (Stickoxyd und Kohlensäure) mit Kalihydrat behandelt, um die Kohlensäure zu absorbiren, und das verbleibende Stickoxyd misst.

Das Verfahren ist allenfalls als Controlle für die entsprechenden Bestimmungen durch Wägung (§ 1760) oder durch Titrimetrie (§ 1772) zu berücksichtigen.

1781. VI. **Durch Salzsäure**[5]). Ebenfalls als Controlle für das chlorometrische Verfahren (§ 1771) kann man das aus der Kaliumjodid-Lösung austretende Gas auffangen, die Kohlensäure durch Kalihydrat absorbiren und den Rückstand, welcher nur aus Stickoxyd besteht, messen.

Zum Auffangen des Stickoxydes kann man vortheilhaft den von Schiff angegebenen Azotometer[6]) benutzen.

1782. VII. **Durch Ammoniumsalze.** Man hat versucht[7]), die Nitrate durch Erhitzen mit einem Ammoniumsalz, am besten Phosphat, und Messen des entstandenen Stickoxyduls zu bestimmen. Da sich gleichzeitig Ammoniak entwickelt, muss das Gas in einem mit einer Säure beschickten Apparate aufgefangen werden.

---

[1]) Glaser: *Z. anal. Ch.* **31** (1892), 285.

[2]) *Landw. Vers.-St.* **31** (1884), 207.

[3]) R. Berger: *Ch.-Z.* **19** (1895), 305.

[4]) A. Wagner: *Dingl.* **200** (1871), 120 und **201** (1871), 420.

[5]) De Koninck und Nihoul: *Z. angew. Ch.* **1890**, 477; *R. univ. d. M.* [3] **13** (1891), 52. Hinsichtlich der Einzelheiten verweisen wir auf die Originalabhandlung.

[6]) *B.* **13** (1880), 885; Gattermann: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 57.

[7]) Marguerite Buchanan: *Pharm. J. and Trans.* [3] **17** (1886/87), 938.

1783. VIII. **Durch Reduction zu Stickstoff**[1]. Das Verfahren ist so zu sagen die Anwendung des ausgezeichneten Dumas'schen Verfahrens zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen, welches für diese Bestimmung als das sicherste und genaueste anerkannt ist, auf Nitrate.

Um es auf Nitrate, welche durch Hitze allein zersetzbar sind, anzuwenden, bringt man die Substanz mittels eines Schiffchens in eine an beiden Seiten offene Verbrennungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase, von 40 bis 50 cm Länge, deren vordere Hälfte mit metallischem Kupfer[2] gefüllt ist; das Ende dieser Hälfte ist mit einem Ableitungsrohre versehen, welches in ein Gefäss mit Quecksilber taucht und über welches eine mit Quecksilber und einer concentrirten Lösung von Kalihydrat gefüllte Messröhre gestülpt ist. Als Behälter für Quecksilber und Kalilauge kann auch sehr gut der oben erwähnte Schiff'sche Azotometer dienen.

Das hintere Ende der Röhre steht mit einem Apparate in Verbindung, welcher ganz reine Kohlensäure liefert[3].

Ist der Apparat zusammengestellt, so verdrängt man die Luft durch Kohlensäure, dann, ohne deren Zuleitung in schwachem Strome zu unterbrechen, erhitzt man zunächst das Kupfer auf Rothgluth, und dann erst das Nitrat. Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes werden beim Uebertreten über das glühende Kupfer reducirt und der Stickstoff wird in die Messröhre oder in den Azotometer durch die Kohlensäure übergetrieben; diese wird vom Kalihydrat absorbirt und es bleibt nur der Stickstoff zurück.

Ist die Zersetzung des Nitrates beendet, so ist nur noch das Volumen des erhaltenen Gases zu bestimmen.

Es ist nicht zu empfehlen, das Gas direct über der Kalilauge zu messen, weil die Spannung der Dämpfe dieser Lösung, welche mehr oder weniger concentrirt und carbonathaltig sein kann, nicht genau bekannt ist. Man bringt daher die Messröhre in einen mit Wasser gefüllten Cylinder (Fig. 229, S. 503): die schwerere Lauge fliesst nach unten und wird in der Messröhre durch das Wasser ersetzt. Hat man einen Azotometer benutzt, so treibt man das Gas aus diesem Apparate in eine Messröhre oder eine Gasburette über.

Ist das Nitrat in der zu untersuchenden Substanz durch Hitze allein nicht vollständig zerlegbar, so muss man es in dem Schiffchen, welches

[1]) Bunsen: *Ann.* **72** (1849), 40; Marignac: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **27** (1849), 315.

[2]) Die beste Form, welche man dem Metalle zu dem Zwecke giebt, ist die von Cylindern, welche aus spiralförmig um sich selbst aufgerolltem Kupfergewebe gebildet sind. Um dem Kupfer eine gewisse Porosität zu geben, oxydirt man es durch Erhitzen in Luft oder besser Sauerstoff und reducirt es dann durch Wasserstoff oder durch Dämpfe von Methylalkohol.

[3]) Ueber die Bereitung reiner Kohlensäure siehe Bd. II, S. 493, Fussnote 3.

entsprechend gross zu wählen ist, mit Kieselsäure, oder gepulvertem Glase, oder Borax, oder Kaliumdichromat, oder mit einem Gemische dieser Substanzen mischen. Sehr geeignet ist eine Mischung von Kieselsäure und Dichromat.

1784. IX. **Durch Ammoniumchlorid und phosphorige Säure.** Gantter[1]) bestimmt die Nitrate durch Behandeln mit Ammoniumchlorid, phosphoriger Säure und Schwefelsäure. Die phosphorige Säure reducirt die Salpetersäure zu salpetriger Säure und diese reagirt mit dem Ammoniumsalz. Es bildet sich schliesslich Stickstoff, welchen man misst. Das Verfahren ist wenig praktisch.

D. Durch Colorimetrie[2]).

1785. I. **Durch Phenol**[3]). Zur Bestimmung der Salpetersäure in der Luft oder in Wässern ist vorgeschlagen, dieselben auf Phenol in schwefelsaurer Lösung (3 gr Phenol in 37 gr reiner Schwefelsäure gelöst) einwirken und dann eine Behandlung mit Ammoniak folgen zu lassen, wodurch man Ammoniumpikrat erhält.

Die gelbe, durch Bildung dieses Salzes erhaltene Färbung (siehe § 1751, Nr. 16) wird mit den gleichen, durch Parallelversuche mit bekannten Mengen einer Kaliumnitrat-Lösung, welche z. B. in einem Liter ein Gramm des Salzes enthält, erhaltenen Färbungen verglichen.

1786. II. **Durch Brucin.** Lunge und Lwoff[4]) haben eine colorimetrische Bestimmung der Nitrate vorgeschlagen, welche darauf beruht, dass Brucinsulfat mit geringen Mengen von Nitraten eine erst rothe[5]), schnell sich verändernde, schliesslich eine bleibende schwefelgelbe Färbung (gelb mit Stich in Grünlich) hervorruft (siehe § 1751, Nr. 15). Diese Färbung scheint zum Vergleiche geeignet zu sein, während die zu gleichem Zwecke empfohlene Diphenylaminreaction[6]) (s. § 1751, Nr. 14) von den Verfassern als unzulänglich und unsicher erkannt worden ist.

— Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass noch manche andere Stoffe, wie besonders Acetophenol, Pyrogallol, Gallussäure, Carbazol und Jodstärke für die colorimetrische Nitratbestimmung vorgeschlagen sind.

Bestimmung der Salpetersäure.

1787. Die Ermittelung der Concentration der Salpetersäure des Handels lässt sich durch Anwendung der allgemeinen Verfahren aus-

[1]) *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 25.

[2]) Siehe G. Lunge und Lwoff: *Z. angew. Ch.* **1894**, 345.

[3]) Grandval und Lajoux: *C. r.* **101** (1885), 62.

[4]) L. cit.

[5]) Neuerdings ist diese Färbung auch für eine titrimetrische Bestimmung benutzt worden; siehe N. N. Kostjamin: *Ch.-Z., Repert.*, **24** (1900), 218.

[6]) E. Kopp: *B.* **5** (1872), 284.

führen, welche wir schon bei der Salzsäure und der Schwefelsäure besprochen haben; unter Hinweis hierauf können wir uns hier auf eine kurze Wiederholung beschränken.

A. Durch Wägung.

1788. I. **Durch Bleioxyd.** Man verfährt wie bei der Salzsäure (§ 1453), nur mit dem Unterschiede, dass man nicht höher als auf etwa 110° erhitzen darf, bevor gewogen wird, weil das Bleinitrat, ohne zersetzt zu werden, eine hohe Temperatur nicht verträgt. Nach F. G. Schaffgotsch[1]) giebt dieses Verfahren keine sicheren Resultate in Folge der Bildung eines wasserhaltigen basischen Salzes.

1789. II. **Durch Ammoniak**[2]). Man verfährt in der gleichen Weise, wie wir bei den analogen Verfahren zur Bestimmung der Salzsäure (§ 1454) und der Schwefelsäure (§ 1715) beschrieben haben, und wägt das Ammoniumnitrat.

1790. III. **Durch Baryumcarbonat.** Die mit diesem Reagens behandelte Säure giebt Baryumnitrat, welches nach dem Trocknen gewogen wird (vergl. § 1455).

B. Durch Titrimetrie.

1791. **Durch Acidimetrie**[3]). Man wendet das gewöhnliche acidimetrische Verfahren an, nämlich Titrirung mit Alkali- oder Barythydrat. — Die meisten für die Nitrate beschriebenen titrimetrischen Verfahren können selbstverständlich angewandt werden; doch geschieht das in der Regel nicht, weil sie viel complicirter sind als das acidimetrische Verfahren. Indessen sollte man doch auf sie zurückgreifen, wenn Salpetersäure in einem Gemische mit anderen Säuren zu bestimmen ist.

C. Durch Densimetrie.

1792. Man wendet zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Säure lieber Pyknometer und Aräometer als Metallapparate (Westphal'sche Waage u. s. w.) an, weil die Dämpfe der Salpetersäure Metallapparate angreifen würden.

Die folgende Tabelle von Lunge und Rey[4]) giebt die Beziehungen zwischen dem specifischen Gewicht und der Zusammensetzung der reinen Säuren an. Die concentrirten Säuren enthalten fast immer Untersalpetersäure, deren Einfluss auf das specifische Gewicht der Säure von Lunge und Marchlewski[5]) untersucht worden ist.

---

[1]) *Pogg. Ann.* **108** (1859), 67.

[2]) F. G. Schaffgotsch: l. cit.

[3]) Siehe auch Arthur B. van Gelder über die titrimetrische Analyse der Salpetersäure (und Mischsäure): *J. Soc. of chem. Ind.* **19** (1900), 508.

[4]) *Z. angew. Ch.* **1891**, 165.

[5]) *Z. angew. Ch.* **1892**, 10.

Spec. Gew.[1])	HNO_3 %	Spec. Gew.	HNO_3 %	Spec. Gew.	HNO_3 %	Spec. Gew.	HNO_3 %
1,00	0,10	1,14	23,31	1,28	44,41	1,42	69,80
1,01	1,90	1,15	24,84	1,29	45,95	1,43	72,17
1,02	3,70	1,16	26,36	1,30	47,49	1,44	74,68
1,03	5,50	1,17	27,88	1,31	49,07	1,45	77,28
1,04	7,26	1,18	29,38	1,32	50,71	1,46	79,98
1,05	8,99	1,19	30,88	1,33	52,37	1,47	82,90
1,06	10,68	1,20	32,36	1,34	54,07	1,48	86,05
1,07	12,33	1,21	33,82	1,35	55,79	1,49	89,60
1,08	13,95	1,22	35,28	1,36	57,57	1,50	94,09
1,09	15,53	1,23	36,78	1,37	59,39	1,51	98,10
1,10	17,11	1,24	38,29	1,38	61,27	1,52	99,67
1,11	18,67	1,25	39,82	1,39	63,23		
1,12	20,23	1,26	41,34	1,40	65,30		
1,13	21,77	1,27	42,87	1,41	67,50		

Scheidungsverfahren.

Nitrat und Sulfat.

1793. Die Nitrate und Sulfate beeinflussen einander bei der Bestimmung des einen neben dem andern nur in so weit, als überhaupt fremde Salze auf die Reinheit des gefällten Baryumsulfates von Einfluss sind (siehe § 1703); man bestimmt sie daher in besonderen Proben nach solchen Verfahren, welche den übrigen Umständen der Analyse angemessen sind.

Nitrat und Sulfit.

1794. Sulfite können in Gegenwart von Nitraten nach jedem beliebigen Verfahren, am besten durch Oxydation, bestimmt werden; nur darf man eine Säure nicht auf eine concentrirte Lösung beider Salze und noch weniger auf die Salze im festen Zustande wirken lassen. Zur Bestimmung der Nitrate kann man diejenigen Verfahren, durch welche das Gemisch sauer wird, nicht ohne Vorsicht anwenden.

Am besten führt man das Nitrat in alkalischer Lösung in Ammoniak über oder man oxydirt das Sulfit vorher durch Kaliumpermanganat oder durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart eines Alkalihydrats.

Nitrat und Hyposulfit.

1795. Von der Scheidung dieser Salze gilt das im vorigen Paragraphen Gesagte.

Da solche Gemische in der Praxis kaum vorkommen, ist die Frage ohne besonderes Interesse.

[1]) der Säure bei 15° auf Wasser von 4° bezogen und auf luftleeren Raum reducirt.

Nitrat und in Wasser unlösliches Sulfid.

1796. Diese Salze können in Zündmassen (Zündhölzer) neben einander vorkommen; man bewirkt die Scheidung einfach durch Wasser oder, wenn das Nitrat basisch ist, durch Essigsäure.

Nitrat und in Wasser lösliches Sulfid.

1797. Man bewirkt die Scheidung am besten, indem man das Sulfid durch ein Metallsalz (Cadmium-Carbonat oder -Chlorid, Silbersulfat, Mercuricyanid etc.) fällt.

Auch kann man das Sulfid durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Alkalihydrat oder Ammoniak in Sulfat überführen und dann, nach Zerstörung eines Ueberschusses des Reagens, das Sulfat und das Nitrat in getrennten Theilen des Gemisches bestimmen (§ 1793).

Nitrat und Chlorat oder Perchlorat.

1798. Das beste Verfahren für die Analyse solcher Gemische besteht darin, dass man einerseits die Oxydationskraft der Substanz entweder durch Ferrosalze (§ 1532 u. § 1765) oder durch Chlorometrie bezw. Jodometrie (§ 1534 u. § 1771), und dann in einer besonderen Probe das Chlorat bez. Perchlorat durch Reduction zu Chlorid (§ 1528) bestimmt; den Gehalt an Nitrat erhält man dann durch Rechnung.

Man kann aber auch das Nitrat direct durch Ueberführen in Ammoniak (§ 1754 u. § 1770) oder in Stickoxyd, entweder nach Schloesing's Verfahren (§ 1764) oder im Nitrometer (§ 1776), bestimmen.

Perchlorat findet sich in den rohen Nitraten des Handels.

Nitrat und Jodat.

1799. Man bestimmt das Jodat jodometrisch (§ 1539) in sehr verdünnter Lösung und das Nitrat durch Ueberführen in Ammoniak.

Die Scheidung liesse sich auch in der Weise bewirken, dass man das Jodat durch Silbersulfat fällt und das Nitrat im Filtrate bestimmt.

Solche Gemische von Natrium-Nitrat und -Jodat kommen in dem rohen Chilisalpeter (natürliches Natriumnitrat) und in dessen Mutterlaugen vor; der Gehalt an Jodat ist jedoch sehr gering (durchschnittlich 0,1 %).

Nitrat und Hypochlorit.

1800. Sollte ausnahmsweise ein solches Gemisch in der Praxis vorkommen, so bestimmt man das Hypochlorit direct jodometrisch, wie bei der Scheidung von Hypochlorit und Chlorat (§ 1542), und das Nitrat nach einem der oben (§ 1798) für die Bestimmung neben Chlorat bezeichneten Verfahren.

Nitrat und Jodid.

1801. Die Gegenwart von Jodid hindert die titrimetrische Bestimmung des Nitrates durch Ferrosalze und macht die jodometrische

Bestimmung (§ 1771) umständlich. Man wendet am besten die Verfahren durch Ueberführung in Ammoniak oder das Schloesing'sche Verfahren an. Die Bestimmung des Jodides geschieht durch Silbernitrat in einer besonderen Probe. Kann man nur eine Probe verwenden, so bestimmt man erst das Jodid durch Silbersulfat und dann das Nitrat im Filtrate.

Nitrat und Chlorid, Bromid.

1802. Die Gegenwart von Chlorid und Bromid ist auf die Bestimmung von Nitrat ohne Einfluss und umgekehrt.

Man kann, wie beim Jodide angegeben wurde, eine einzige Probe anwenden, indem man erst das Chlor und das Brom durch Silbersulfat fällt.

Nitrat und Wasser.

1803. Wird das Nitrat durch die Temperatur, bei welcher das Wasser sich ausscheidet, nicht zersetzt, wie es bei den Alkalinitraten der Fall ist, so kann das Wasser durch den Gewichtsverlust oder nach jedem anderen Verfahren bestimmt werden.

Im entgegengesetzten Falle (Bismuthinitrat, saure Nitrate u. s. w.), oder wenn das Nitrat Substanzen enthält, welche bei höherer Temperatur zersetzend auf dasselbe einwirken und Entwicklung saurer Dämpfe veranlassen, muss man auf das Verfahren durch directe Wägung zurückgreifen und die Dämpfe über glühendes Kupfer leiten, um die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen zu Stickstoff zu reduciren (siehe § 1385).

Salpetersäure und Metalle.

1804. Mit Ausnahme einiger titrimetrischer Verfahren, z. B. desjenigen der Bestimmung des Eisens durch Stannochlorid, ist die Gegenwart von Salpetersäure ohne Einfluss auf die Bestimmung der Metalle; ausserdem ist die Säure leicht durch Abdampfen der Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure im Ueberschusse zu entfernen. In letzterem Falle wiederholt man das Abdampfen zwei- oder dreimal, indem man den Rückstand jedesmal mit concentrirter Salzsäure aufnimmt, oder man benutzt einen kleinen Kolben, in welchen man einen Strom von gasförmigem Chlorwasserstoff leitet (siehe § 1771).

Man kann die Salpetersäure von allen Metallen — natürlich mit Ausnahme der Alkalimetalle — auch dadurch scheiden, dass man das Metall fällt, z. B. durch Natriumcarbonat.

Andererseits ist die Gegenwart von Metallen im Allgemeinen auch ohne Einfluss auf die Bestimmung der Salpetersäure; erforderlichen Falles fällt man die Metalle, wie wir soeben angegeben haben.

Eigenschaften der Nitrite.

1805. 1. Die salpetrige Säure, HNO_2, ist sehr unbeständig; gewöhnlich erhält man sie nur in sehr verdünnter Lösung.

Die Nitrite sind farblos; fast alle sind in Wasser leicht löslich. In höchst verdünnter wässriger Lösung gehen sie langsam, aber vollständig in Nitrate über[1]).

2*. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt die Nitrite in Lösung; es entwickelt sich Stickoxyd und bildet sich Salpetersäure:

$$3\,KNO_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,KHSO_4 + 2\,NO + H_2O + HNO_3.$$

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, geben die Nitrite rothbraune Dämpfe von Stickstoffdioxyd und Stickoxyd:

$$2\,KNO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + H_2O + NO_2 + NO.$$

Ein Ueberschuss der Säure löst das Stickstoffdioxyd (§ 1749, Nr. 3).

In Gegenwart von Quecksilber und bei Luftabschluss erhält man schliesslich allen Stickstoff als Stickoxyd (Nitrometer).

3*. Setzt man zu der stark verdünnten Lösung eines Nitrites Essigsäure und destillirt dann das Gemisch, so bildet sich salpetrige Säure, welche mit dem Wasserdampfe übergeht[2]).

Diese salpetrige Säure färbt Kaliumjodidstärke blau:

$$2\,HNO_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + 2\,NO + J_2.$$

In einer Lösung von Fuchsin in concentrirter Essigsäure aufgefangen, bewirkt sie nach einander einen Uebergang der Farbe des Products von Roth in Violett, Blau, Grün und schliesslich Gelb[3]).

— Zu vielen Substanzen verhält sich die salpetrige Säure wie ein Oxydationsmittel; ebenso verhalten sich natürlich die Nitrite in Gegenwart einer Säure. Folgende Reactionen geben hierüber näheren Aufschluss.

4*. Die Lösungen der salpetrigen Säure färben Kaliumjodidstärke, welche mit Schwefelsäure angesäuert ist, blau[4]) (s. Nr. 3). Die Reaction ist auf $^1/_{1\,000\,000}$ und darüber empfindlich.

Wendet man zum Ansäuern Essigsäure an, so vermindert sich die Empfindlichkeit in hohem Grade.

5*. In Gegenwart von Essigsäure führen die Nitrite Kaliumferrocyanid in Ferricyanid über:

$$K_8Fe_2Cy_{12} + 2\,NaNO_2 + 4\,CH_3\cdot COOH = K_6Fe_2Cy_{12} + 2\,CH_3\cdot COOK + 2\,CH_3\cdot COONa + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

Durch Zusatz von Nitrit zu einer sehr verdünnten, fast farblosen Lösung von Kaliumferrocyanid, welche mit Essigsäure angesäuert ist, erhält man in Folge der Bildung von Ferricyanid[5]) eine dunkelgelbe, mit einem Stiche in Grün behaftete Färbung. Die Empfindlichkeit ist $^1/_{600\,000}$. (Unterschiedsreaction von Nitriten gegen Nitrate.)

---

[1]) G. Lunge: *Z. angew. Ch.* **1902**, 1.

[2]) R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 427.

[3]) A. Jorissen: *Z. anal. Ch.* **21** (1882), 210.

[4]) Price: *Quart. J. chem. Soc.* **4** (1851), 155; Kämmerer: *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 377; C. Aeby: das. **12** (1873), 378.

[5]) Schäffer: *Sill. Am. J.* [2] **12** (1851), 117; *Ann.* **80** (1851), 357. Vergl. van Deventer: *B.* **26** (1893), 589; van Deventer und Jürgens: das. 932.

6*. Ferrosalzen gegenüber verhalten sich die Nitrite wie die Nitrate (siehe § 1751, Nr. 8). Jedoch werden sie von denselben schon in essigsaurer oder gar in neutraler Lösung zersetzt. Mit neutralem Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat (Mohr'schem Salz) bildet sich ein gelblich-brauner Niederschlag von basischem Ferrisulfat.

7. Indigo wird durch Nitrite in Gegenwart einer Säure und in der Wärme entfärbt.

8. Die Nitrite färben Diphenylaminsulfat intensiv blau (vergl. § 1751, Nr. 14).

9. Sie färben, wenn sie rein, d. h. nitratfrei, sind, eine Lösung von Brucinsulfat nicht lebhaft roth[1]) (vergl. § 1751, Nr. 15).

10. Setzt man eine Lösung von Metadiamidobenzol $C_6H_4(NH_2)_2$ oder des Chlorides dieser Base in Schwefelsäure oder, besser, in Essigsäure zu einer Lösung von Nitrit, so färbt sich diese intensiv gelb, auch wenn sie nur Spuren von Nitrit enthält (Reaction von Griess[2])).

Der Zusatz von Ammoniumacetat macht diese an und für sich schon sehr empfindliche Reaction noch viel empfindlicher[3]).

Chromate färben sich ebenfalls durch die Griess'schen Reagentien, aber die Färbung ist weniger glänzend und hervorstechend als mit Nitrit. Da die salpetrige Säure in Gegenwart von Chromsäure nicht bestehen kann (siehe Nr. 12), so kann das Griess'sche Reagens, welches in saurer Lösung angewandt werden muss, nicht benutzt werden, um ein mit Chromat gemischtes Nitrit aufzufinden.

11*. Mit einem Alkalihydrat und Aluminium oder Zink geben die Nitrite Ammoniak, wie die Nitrate.

Die übrigen oben angegebenen Verfahren, um Nitrate in Ammoniumverbindungen überzuführen (§ 1751, Nr. 10 bis 12), können ebenfalls auf die Nitrite angewandt werden.

— Trotz des Oxydationsvermögens den eben angeführten Reagentien gegenüber wirken die Nitrite bez. die salpetrige Säure bisweilen auch reducirend:

12*. Sie entfärben eine saure Lösung von Permanganat:

$$5KNO_2 + K_2Mn_2O_8 + 9H_2SO_4 = 7KHSO_4 + Mn_2(SO_4)_2 + 5HNO_3 + 3H_2O.$$

Ebenso reduciren sie Chromate bez. Chromsäure.

13. Durch Zugabe einer Lösung von Mercuronitrat entsteht in einer Nitritlösung ein Niederschlag von metallischem Quecksilber:

$$2KNO_2 + Hg_2(NO_3)_2 = 2KNO_3 + Hg_2(NO_2)_2, \text{ und}$$
$$Hg_2(NO_2)_2 = Hg(NO_2)_2 + Hg.$$

Mercurisalze geben diese Reaction nicht, da dieselbe nicht auf einer Reduction, sondern auf der Unbeständigkeit des Mercuronitrites beruht.

[1]) G. Lunge und A. Lwoff: *Z. angew. Ch.* **1894**, 346; G. Lunge: ebend. **1902**, 1. Manche Autoren geben die Rothfärbung als Reaction sowohl für Nitrite als für Nitrate an, siehe u. a. L. W. Winkler: *Ch.-Z.* **25** (1901), 586.

[2]) P. Griess: *B.* **11** (1878), 624; C. Preusse und Tiemann: das. 627.

[3]) Wurster: *B.* **22** (1889), 1909.

14. Silbernitrat ruft in den neutralen und genügend concentrirten Nitritlösungen einen mehr oder weniger krystallinischen gelblichweissen Niederschlag hervor, welcher in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (1: 120), in warmem Wasser leichter löslich ist.

Der Niederschlag ist kaum vollständig frei von Nitrat zu erhalten[1]).

15. Setzt man zu einer neutralen Nitritlösung ein Ammoniumsalz (Chlorid oder Sulfat) und erhitzt zum Kochen, so zersetzt sich das anfangs durch Doppelumsetzung entstandene Ammoniumnitrit unter Entwickelung von Stickstoff:

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2.$$

Die Harnstoffsalze bewirken eine ähnliche Zersetzung der Nitrite:

$$CO(NH_2)_2, H_2SO_4 + 2NaNO_2 = CO_2 + Na_2SO_4 + 3H_2O + 2N_2.$$

16. Im geschlossenen Rohre erhitzt, werden die Nitrite zersetzt und hinterlassen einen Rückstand von Oxyd oder, wenn das Oxyd nicht beständig ist, von Metall, wie die Nitrate.

17. Auf glühende Kohle geworfen, schmelzen die Nitrite unter Feuererscheinung; mit organischen Stoffen gemischt, namentlich mit Kaliumcyanid, detoniren sie unter dem Einflusse der Hitze mehr oder weniger stark. Diese Erscheinungen treten jedoch nur mit verhältnissmässig reinen, d. h. hochprocentigen Nitriten auf.

1806. Bemerkung. Aus der Beschreibung der Eigenschaften der Nitrite ist zu entnehmen, dass sie viel weniger beständig sind als die Nitrate. — Bemerkenswerth für die Nitrite ist besonders, dass sie gegenüber dem Permanganate und der Chromsäure reducirend, bei anderen Reactionen aber, namentlich auf Jodwasserstoff und Ferrosalze, auch Ferrocyanide, oxydirend wirken, und dass auf alle diese Reagentien die Salpetersäure unter gewöhnlichen Concentrations- und Temperatur-Verhältnissen ohne Einwirkung ist.

Auffindung von Nitriten und Nitraten in einem Gemische beider.

1807. Es bietet keine Schwierigkeiten, Nitrit in einem Gemische mit Nitrat aufzufinden, denn es fehlt nicht an specifischen Reactionen der Nitrite: die Griess'sche Reaction, Kaliumjodidstärke, Ferrocyanid und endlich die Destillation mit Essigsäure[2]) lassen Nitrite erkennen, wenn sie auch nur in Spuren vorkommen.

Für grössere Mengen genügen Permanganat, Mercuronitrat und selbst Schwefelsäure.

Dagegen ist das Nitrat nicht so leicht zu entdecken. Dies ist nur möglich, wenn das Nitrit vorher durch ein Mittel entfernt wird, welches

[1]) G. Lunge: l. cit.

[2]) Bei diesem Versuche ist zu beachten, dass Bromide in Gegenwart eines sehr energischen Oxydationsmittels, z. B. von Kaliumdichromat, beim Destilliren mit Essigsäure Brom geben, und dass dieses, ebenso wie die salpetrige Säure, die Kaliumjodidstärke blau färbt.

eine, wenn auch nur theilweise, Ueberführung in Salpetersäure bez. in Nitrat nicht zu bewirken vermag.

Es gelingt das ziemlich gut, indem man die mit einem reinen Ammoniumsalze (Chlorid oder Sulfat) oder mit Harnstoff und verdünnter Schwefelsäure gemischte Lösung einige Zeit kocht: jedoch sollen sich immer Spuren von Nitrat bilden[1]).

Man erhält eine vollständige Zersetzung von Nitrit ohne merkliche Bildung von Nitrat, wenn man zu der neutralen und kalten Lösung des Nitrates Harnstoff im Ueberschuss setzt und sodann mittels eines ausgezogenen Glasrohres eine mit Schwefelsäure versetzte Harnstoff-Lösung auf den Boden des zur Zersetzung dienenden Gefässes fliessen lässt.

Nach vollständiger Entfernung des Nitrites, von welcher man sich mit einigen Tropfen einer der angegebenen empfindlichen Reagentien-Lösungen überzeugt, lässt man erkalten und sucht das Nitrat, z. B. mit Brucinsulfat oder Ferrosulfat, aufzufinden.

Es ist zu bemerken, dass — in Folge der geringen Beständigkeit der salpetrigen Säure und ihrer bei Berührung mit Wasser eintretenden Zersetzung unter Bildung von Salpetersäure — eine Flüssigkeit, welche salpetrige Säure enthält, auch stets Salpetersäure enthalten wird; in diesem Falle ist die Aufsuchung von Salpetersäure zwecklos.

Man darf sowohl bei der Aufsuchung als auch bei der Bestimmung von Nitraten die von verschiedenen Autoren[2]) gemachte Beobachtung nicht übersehen, dass Wasser, welches in Berührung mit Luft eingedampft wird, salpetrige Säure aufnimmt, besonders wenn es eine alkalische Substanz enthält, welche die Säure sogleich bei ihrer Bildung bindet. Diese salpetrige Säure rührt vom Stickstoff und Sauerstoff der Luft her.

Bestimmung der Nitrite.

1808. Bemerkung. Den meisten Reagentien gegenüber verhalten sich die Nitrite wie die Nitrate; man kann daher die bei Bestimmung der letzteren beschriebenen Verfahren auch auf jene anwenden. Das Nitrometer-Verfahren (§ 1776) ist ganz besonders zu empfehlen.

Bei den titrimetrischen Verfahren, welche auf dem Oxydationsvermögen der Substanz beruhen, darf man nicht übersehen, dass die Nitrite ein Atom Sauerstoff weniger enthalten als die Nitrate, dass sie also verhältnissmässig weniger Chlor oder Jod geben und weniger Ferrosalz oxydiren.

Wir wollen hier die speciellen Verfahren besprechen, welche besonders dann angewandt werden, wenn die Nitrite von Nitraten begleitet sind, welcher Fall in der Praxis am häufigsten vorkommt.

[1]) Piccini: *Gazz. ch. ital.* **9** (1879), 395 u. **16** (1886), 108; Warington: *Ch. N.* **51** (1885), 39.

[2]) Schönbein: *Ann.* **124** (1862), 1; Bohlig: das. **125** (1863), 21; Leeds: das. **200** (1880), 287; A. Jorissen: nicht veröffentlichte Versuche.

A. Durch Wägung[1]).

1809. Man hat vorgeschlagen[2]), die salpetrige Säure bez. die Nitrite zu bestimmen, indem man sie in einem Fresenius-Will'schen Apparate (§ 629) auf Harnstoff einwirken lässt und den Gewichtsverlust ermittelt, welcher in Folge des Entweichens der entwickelten Kohlensäure und des freigemachten Stickstoffs (vergl. § 1805, Nr. 15) eintritt.

Ein anderes Verfahren (Péligot) beruht auf der Bestimmung des nach der Reaction

$$HNO_2 + PbO_2 + HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

in Lösung gegangenen Bleis.

Beide Verfahren geben keine befriedigenden Resultate und sind weder hinsichtlich der Einfachheit noch der Genauigkeit mit den titrimetrischen und gasometrischen Verfahren zu vergleichen.

B. Durch Titrimetrie[3]).

1809a. I. **Durch Kaliumpermanganat**[4]). Man verdünnt die Lösung mit reinem Wasser, so dass sie nicht mehr als $^1/_{5000}$ salpetrige Säure enthält, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und lässt die Permanganatlösung bis zur dauernden Rothfärbung zufliessen.

Besser noch verfährt man mit Resttitrirung (§ 219) oder mit umgekehrter Titration (§ 221), d. h. so, dass man die Nitritlösung in die verdünnte, saure und auf etwa 35° erwärmte Permanganatlösung einfliessen lässt. Um jede Entwickelung von Stickoxyd zu vermeiden, lässt man die Nitritlösung aus einer in die Permanganatlösung tauchenden Pipette eintreten und rührt gleichzeitig tüchtig um, damit das Product und das Reagens so schnell als möglich mit einander in Berührung kommen.

Zur Erreichung des nämlichen Zweckes kann man auch zu der Lösung des Alkalinitrits Permanganat im Ueberschuss setzen, dann mit Schwefelsäure ansäuern und hierauf den Permanganat-Ueberschuss mittels Ferrosalz bestimmen; dies geschieht entweder direct mit einer titrirten Ferrosalz-Lösung, oder indirect, indem man eine bekannte, in Bezug auf die zugesetzte Menge Permanganat im Ueberschuss bemessene Menge Ferrosalz zufügt und den Ueberschuss des letzteren mit Permanganat zurücktitrirt[5]).

1809b. II. **Durch Chromate.** Man schüttet das zu bestimmende

---

[1]) Feldhaus: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 428; Lang: *J. prakt. Ch.* **86** (1862), 295; Werther: das. 303; Loewenthal: *Z. anal. Ch.* **3** (1864), 176.

[2]) Schwarz: *Ann.* **70** (1849), 56.

[3]) Siehe die Bemerkung § 1808.

[4]) Péan de Saint-Gilles: *C. r.* **46** (1858), 624; Lunge: *B.* **10** (1877), 1075; *Taschenbuch für die Soda-, Pottasche- und Ammoniak-Fabrikation* (Berlin 1883), S. 114; Feldhaus: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 426.

[5]) W. Kubel: *J. prakt. Ch.* **102** (1867), 229.

Nitrit in die titrirte Lösung von Kaliumchromat oder -Dichromat, mischt gut, säuert mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure an und titrirt schliesslich den Ueberschuss von Chromat durch ein Ferrosalz (§ 527) oder in anderer Weise zurück.

1809c. III. **Durch Jodometrie.** L. W. Winkler[1]) bestimmt die Nitrite im Wasser, indem er dasselbe in einem enghalsigen Kolben in einer Kohlensäure-Atmosphäre, bei vollständigem Luftabschluss, mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt:

$$2HNO_2 + 2HJ = 2NO + 2H_2O + J_2.$$

Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit Natriumhyposulfit bestimmt.

C. Durch Gasometrie.

1810. I. **Durch Kaliumferrocyanid.** Man hat neuerdings vorgeschlagen[2]), die Nitrite durch die Schäffer'sche Reaction (§ 1805, Nr. 5) zu bestimmen, indem man das entwickelte Stickoxyd auffängt.

1810a. II. **Durch ein Ferrosalz**[3]). Man operirt genau so, wie bei der Nitrat-Bestimmung nach dem Schloesing'schen Verfahren (§ 1779), mit der Abänderung, dass die Ferrosalz-Lösung neutral oder nur mit etwas Essigsäure angesäuert ist. Als Ferrosalz kann man Ferrosulfat, Mohr'sches Salz oder eine neutrale Lösung von Ferrochlorid anwenden.

1810b. III. **Durch Ammoniumchlorid oder Harnstoff**[4]). Das Verfahren ist in der Ausführung dasselbe wie das vorige. In dem Kolben (Fig. 228, S. 500) bringt man eine 10%ige Lösung von Ammoniumchlorid zum Sieden und kocht, bis alle Luft ausgetrieben ist; hierauf wird das Nitrit zugegeben. Der freigemachte Stickstoff wird in einer graduirten Röhre aufgefangen und gemessen. Statt Ammoniumchlorid kann Harnstoff angewendet werden[5]), jedoch macht die gleichzeitige Bildung von Kohlendioxyd das Verfahren complicirter und die Resultate weniger genau.

D. Durch Colorimetrie.

1811. **Durch Jodstärke**[6]). Dieses Verfahren, welches ausschliesslich angewandt wird, wenn Spuren von Nitriten in Trinkwässern zu bestimmen sind, besteht darin, dass man in vollkommen gleichen Gefässen gleiche Volumina von dem zu untersuchenden und von reinem Wasser

---

[1]) *Ch.-Z.* **23** (1899), 454. Für die Einzelheiten siehe die Abhandlung.

[2]) van Deventer: *B.* **26** (1893), 589 u. 958.

[3]) H. Pellet: *Ann. de ch. anal. appl.* **5** (1900), 361; Greitherr: *Ch. Centrbl.* [3] **18** (1887), 284; L. L. De Koninck: *Bull. de l'Assoc. des Élèves des Écoles spéciales de Liége* [N. F.] **2** (1900), 277; *Bull. Assoc. belge des chim.* **13** (1899), 492.

[4]) F. Gantter: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 31; J. Guilhat: *J. de pharm. et de chim.* [6] **12** (1900), 9; *Ch.-Z., Repert.*, **24** (1900), 207; L. L. De Koninck: l. cit.

[5]) Longi: *Gazz. ch. ital.* **13** (1883), 469; A. Vivier: *C. r.* **106** (1888), 138.

[6]) Trommsdorff: *Z. anal. Ch.* **8** (1869), 358.

mit verdünnter Schwefelsäure, einer jodatfreien Jodidlösung (Zink- oder Cadmium-Jodid) und Stärkelösung behandelt und dann dem reinen Wasser eine titrirte Nitritlösung zusetzt, bis die Flüssigkeit in beiden Gefässen gleich stark blau gefärbt erscheint (über die Methode s. § 263).

Um ein sehr genaues Resultat zu erhalten, ist es gut, einen zweiten Versuch in der Art auszuführen, dass man zuerst in das Vergleichswasser die gleiche Menge Nitritlösung wie bei dem ersten Versuche einfliessen lässt und dann erst die Reagentien zu den beiden Wassermengen hinzusetzt. Auf diese Weise verfährt man genau parallel und gleichzeitig.

Die Nitritlösung bereitet man aus reinem Natriumnitrit und stellt sie auf $T_{N_2O_3} = 0{,}01$ mgr.

Man kann eine titrirte Lösung von Alkalinitrit auch erhalten, indem man eine geeignete Menge von Silbernitrit, welches man leicht durch Krystallisation in reinem Zustande darstellen kann, auflöst und diese Lösung mit Kaliumchlorid oder Natriumchlorid behandelt.

Bezüglich der Einzelheiten sowie anderer, auf der Bildung von gefärbten Verbindungen basirender Verfahren verweisen wir auf Specialwerke über die Analyse der Wässer.

Scheidungsverfahren.

Nitrit und Nitrat.

1812. In einem Gemische von Nitrit und Nitrat bestimmt man das Nitrit direct titrimetrisch mit Permanganat (§ 1809a) oder einem Kaliumchromate (§ 1809b) oder gasometrisch durch Ammoniumchlorid (§ 1810b).

Zur Ermittelung des Nitratgehaltes bestimmt man den Gesammt-Stickstoff nach irgend einem Verfahren (durch Ueberführung in Ammoniak mittels Zink oder Aluminium in Gegenwart eines Alkalihydrats, oder durch Ueberführung in Stickoxyd mittels eines Ferrosalzes, oder mittels Quecksilber im Nitrometer), und erhält sodann das Nitrat aus der Differenz.

Man kann auch das gesammte Oxydationsvermögen mittels eines Ferrosalzes oder auf chlorometrischem Wege ermitteln, den auf das Nitrit entfallenden Antheil abziehen und aus dem Rest das Nitrat berechnen.

Sehr gut kann man auch zuerst das Nitrit gasometrisch mittels Ferrochlorid oder -Sulfat (§ 1810a) in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung bestimmen, und nachher das Nitrat in derselben Probe, indem man einfach concentrirte Salzsäure in genügender Menge zufügt[1]).

Nitrit und Sulfat.

1813. Die beiden Salzarten werden in verschiedenen Proben bestimmt, und zwar das Sulfat durch Wägung mittels Baryumchlorid (die

[1]) H. Pellet: l. cit.; L. L. De Koninck: l. cit.

titrimetrischen Verfahren sind nicht geeignet) und das Nitrit nach einem beliebigen Verfahren, da das Sulfat ohne Einfluss auf seine Bestimmung ist.

Nitrit und Chlorid.

1814. In Gegenwart von Nitrit ist die titrimetrische Bestimmung des Chlorides mittels Silbernitrat und Sulfocyanid (§ 1445) nicht ohne vorhergehende Zersetzung des Nitrites anwendbar; die übrigen Verfahren können ohne Aenderung Anwendung finden. Die Nitrite könnte man durch Kochen mit Ammoniumsulfat zersetzen.

Die Gegenwart von Chlorid stört keines der angegebenen Verfahren zur Bestimmung des Nitrites.

Salpetrige Säure und Metalle.

1815. In keinem in der Praxis vorkommenden Falle beeinflussen Metalle (der Alkalien und alkalischen Erden) die Bestimmung der salpetrigen Säure.

Zur Bestimmung der Metalle führt man die Nitrite in Chloride oder Sulfate über, wobei man wie bei den Nitraten verfährt (§ 1804).

Phosphor.

Eigenschaften des Phosphors.

1816. Man kennt den Phosphor in zwei besonders wichtigen allotropen Zuständen: den weissen, krystallinischen Phosphor und den rothen, irrthümlich auch als „amorpher" bezeichneten Phosphor[1]). Der erstere wirkt in hohem Grade giftig, der letztere nicht.

A. Der weisse Phosphor[2]).

1816a. 1. Der weisse Phosphor ist farblos oder schwach gelb, durchscheinend, unlöslich in Wasser, sehr löslich in Schwefelkohlenstoff[3]). Er schmilzt bei 44,3° C.; bei Luftabschluss erhitzt, destillirt er bei einer Temperatur von 278,3°; in sauerstofffreier Atmosphäre längere Zeit bei ca. 250° erhitzt, geht er in rothen Phosphor über.

2*. Der Luft ausgesetzt, oxydirt er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Ausstossung eines weissen Rauches, unter Verbreitung

[1]) Retgers hat die krystallinische Structur des rothen Phosphors erkannt: *Z. anorg. Ch.* **3** (1893), 399; Muthmann: das. **4** (1893), 303.

[2]) Ueber Aufsuchung des Phosphors in Vergiftungsfällen nach den Verfahren von Mitscherlich und von Dusart und Blondlot siehe die Werke über Toxikologie; ferner Hager: *Pharm. Centrh.* **11** (1870), 465.

[3]) Diese Lösung muss vorsichtig behandelt werden; lässt man sie verdunsten, besonders auf einer porösen Unterlage, wie Filtrirpapier, so hinterlässt sie einen Rückstand, welcher sich an der Luft von selbst entzündet.

eines schwach knoblauchartigen Geruches in Folge von Ozonbildung und unter einer eigenartigen Lichterscheinung (Phosphorescenz): bei etwa 60° entzündet er sich und verbrennt, wobei er Phosphorsäure-Anhydrid bildet.

Von reinem Sauerstoff wird er bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdruck nicht oxydirt; auch phosphorescirt er unter diesen Umständen nicht.

Die Gegenwart von Terpentinöldämpfen, von verschiedenen Kohlenwasserstoffen u. s. w. verhindert die Phosphorescenz (vergl. Nr. 4).

3*. In einen Wasserstoffentwickelungs-Apparat (Marsh'scher Apparat. § 1185) gebracht, giebt der weisse Phosphor Phosphorwasserstoff[1]: das Gemisch von Wasserstoff und Phosphorwasserstoff verbrennt mit charakteristischer grüner Flamme[2].

Leitet man den Phosphorwasserstoff in eine Waschflasche, welche neutrale Silbernitratlösung enthält, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Silberphosphid und reducirtem Silber. Ist das Silbernitrat im Ueberschuss, so wird der Phosphor vollständig in Phosphorsäure übergeführt:

$$PH_3 + 8\,AgNO_3 + 4\,H_2O = H_3PO_4 + 8\,Ag + 8\,HNO_3.$$

Diese Reaction kann man sehr einfach hervorrufen, indem man den Phosphor in einem Reagircylinder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt und in die Oeffnung einen mit Silbernitratlösung getränkten Papierstreifen hängt: der Streifen wird geschwärzt (Hager).

4*. Mit Wasser erhitzt, destillirt der weisse Phosphor mit den Wasserdämpfen; condensirt man die Dämpfe in einem durchsichtigen Kühler, welcher mit der Luft in Verbindung steht, so sieht man, wenn man im Dunklen arbeitet, eine phosphorescirende Zone an der Stelle, an welcher die Dämpfe sich verdichten (E. Mitscherlich[3]). Die condensirte Flüssigkeit enthält Kügelchen von Phosphor und ausserdem phosphorige Säure; im Marsh'schen Apparate (siehe Nr. 3) entwickelt diese Flüssigkeit Phosphorwasserstoff.

Manche flüchtigen organischen Stoffe verhindern das Auftreten der Phosphorescenz, solche Stoffe sind Alkohol, Terpentinöl, Petroleum u. a.; ebenso wirken Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

5*. Erwärmt man eine wässrige Flüssigkeit, welche Phosphor enthält, in einem Wasserbade und leitet einen Kohlensäurestrom ein, so wird Phosphor mitgerissen (Dusart und Blondlot). Lässt man das Gasgemisch in eine verdünnte Lösung von Silbernitrat treten, so bildet sich

---

[1]) Dusart: *C. r.* **43** (1856), 1126.

[2]) Das Ende des Entwickelungsrohres muss man mit Platin umkleiden, damit die Flamme nicht durch die Alkalimetalle des Glases gefärbt wird, wodurch die Farbe des Phosphorwasserstoffes verdeckt werden würde.

[3]) *J. prakt. Ch.* **66** (1855), 238.

Silberphosphid, welches in einem Marsh'schen Apparate Phosphorwasserstoff giebt (vergl. Nr. 3).

6. Oxydationsmittel[1]), namentlich concentrirte Salpetersäure, sowie Chlor oder Brom in Gegenwart von Wasser, führen den Phosphor in Orthophosphorsäure über:

$$P_4 + 16\,H_2O + 10\,Br_2 = 4\,H_3PO_4 + 20\,HBr.$$

B. Der rothe Phosphor.

1816b. 1*. Der rothe (dunkel rothviolette) Phosphor ist in Wasser und in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Er kann bis auf etwa 260° erhitzt werden, ohne sich zu verändern; bei dieser Temperatur geht er in weissen Phosphor über.

2. Er ist an der Luft beständig; er verbreitet weder Rauch noch Geruch noch Licht. Stark erhitzt, verbrennt er, weil er bei dieser Erhitzung seinen Zustand ändert, d. h. intermediär in weissen Phosphor übergeht.

3. Im Marsh'schen Apparate giebt der rothe Phosphor keinen Phosphorwasserstoff; er ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, auch nicht in einem Kohlensäurestrome.

4. Energische Oxydationsmittel führen den rothen Phosphor, wie den weissen, in Orthophosphorsäure[2]) über.

Bestimmung des Phosphors.

Durch Wägung[3]).

1817. Durch Oxydation. Man bringt den Phosphor in einen Thörner'schen Kolben (siehe § 1635) oder in einen Fractionirkolben, dessen seitliches, nach unten gebogenes Rohr mit einer kleinen, etwas rauchende Salpetersäure enthaltenden Péligot-Röhre in Verbindung steht, und dessen Hals mit einem Stopfen verschlossen ist.

Man übergiesst den Phosphor mit Salpetersäure (1,2 sp. G.), erwärmt allmählich zum Kochen und unterhält dasselbe bis zu vollständiger Lösung. Die Flüssigkeit giesst man in eine Schale, concentrirt sie stark durch Abdampfen, versetzt sie mit rauchender Salpetersäure (nachdem man mit ihr die eventuell im Péligot-Rohre befindliche Säure vereinigt hat) und dampft schliesslich zur Sirupsconsistenz ein.

Der Phosphor ist jetzt, in welchem Zustande er sich ursprünglich auch befunden haben mag, vollständig zu Orthophosphorsäure oxydirt, welche

[1]) Es ist sehr gefährlich, trocken den Phosphor mit oxydirenden Stoffen zu mischen.

[2]) Mit energischen Oxydationsmitteln, wie Kalium-Nitrat oder -Chlorat, gemischt, detonirt der rothe Phosphor durch einen Schlag oder durch Reiben (Zündhölzer).

[3]) Vergl. die Abhandlung von R. Fresenius und Luck: Methode zur Analyse des käuflichen rothen Phosphors, *Z. anal. Ch.* **11** (1872), 63.

man mittels Magnesiummixtur (§ 1837), wenn die Substanz keine Metalle enthält, welche unlösliche Phosphate geben, im anderen Falle mittels Molybdänflüssigkeit (§§ 1831 ff.) bestimmt. Es können natürlich auch andere Verfahren angewandt werden, nachdem der Phosphor in Phosphorsäure übergeführt ist; die angegebenen sind aber die am häufigsten benutzten.

Scheidungsverfahren.

Weisser Phosphor und rother Phosphor[1]).

1818. Durch Schwefelkohlenstoff. Dieses Scheidungsverfahren beruht auf der Löslichkeit des weissen Phosphors in Schwefelkohlenstoff. Man wäscht das Gemisch in einem Filtrirrohre mit gekochtem, wieder erkaltetem Wasser, um die darin löslichen Substanzen, namentlich die Säuren des Phosphors, zu entfernen, darauf nach einander mit absolutem Alkohol und mit ganz reinem Aether, um das Wasser zu verdrängen. Die alkoholische und die ätherische Flüssigkeit fängt man getrennt in Kolben auf. Schliesslich lässt man noch eine Auswaschung mit Schwefelkohlenstoff folgen, um den weissen Phosphor zu lösen.

Man erkennt, dass diese letztere Auswaschung vollständig ist, daran, dass ein Tropfen, auf einem Uhrglase verdampft, keinen im Dunklen phosphorescirenden Rückstand hinterlässt.

Enthält der rothe Phosphor keine fremden Beimischungen, wie Sand u. dergl., so kann man ihn wägen, nachdem er bei etwa 35° in einem Kohlensäurestrome getrocknet ist; andernfalls wendet man das gewöhnliche Oxydationsverfahren (§ 1817) an.

Zur Bestimmung des weissen Phosphors setzt man zu der Lösung in Schwefelkohlenstoff reines Jod bis zur dauernden Violettfärbung, verjagt das Lösungsmittel durch Destilliren im Wasserbade, giesst die vorher gewonnenen Waschflüssigkeiten, die alkoholische und die ätherische, hinzu und destillirt diese ab. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, welches das Phosphorjodid in Säuren (phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure) überführt; die Flüssigkeit spült man in eine Schale über, verdampft, behandelt mit Salpetersäure, erwärmt, bis das frei gewordene Jod vollständig verjagt ist, und bestimmt die so entstandene Phosphorsäure.

Phosphor und andere Substanzen.

1819. Im Allgemeinen führt man den Phosphor in Phosphorsäure (§ 1817) oder in Phosphat über und wendet die bei diesen beschriebenen Verfahren (§§ 1857 ff.) an.

Beim weissen Phosphor kann man, ebenso wie beim Schwefel (§ 1596), seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff benutzen.

[1]) R. Fresenius und Luck: l. cit.; Petermann: *Bull. Assoc. belge des chim.* 7 (1893/94), 275.

Eigenschaften der Phosphide[1]).

1820. Die Phosphide lassen sich nach verschiedenen Typen zusammenfassen; in reinem Zustande sind sie schwer darstellbar und in analytischer Beziehung haben sie nur geringe Bedeutung. Häufig kommen kleine, selten grosse Mengen von Phosphiden in Metallen und technisch wichtigen Legirungen (Eisenarten, Kupfer, Bronzen) vor; auf sie vorzugsweise beziehen sich die nachstehend beschriebenen Eigenschaften.

1*. Die Phosphide, welche von Wasser (z. B. Phosphide des Calciums und des Magnesiums), und diejenigen, welche von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angegriffen werden, geben bei Einwirkung dieser Reagentien Phosphorwasserstoff, erkennbar an dem knoblauchartigen Geruche, an der grünen Färbung, welche er der Wasserstoffflamme ertheilt, und an seiner Reaction auf Silbernitrat (§ 1816, Nr. 3).

2. In einem Chlorstrome erhitzt, geben die Phosphide Metallchlorid und flüchtiges Phosphorchlorid. Fängt man dieses Phosphorchlorid in Wasser auf, so bildet sich Orthophosphorsäure:

$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl.$$

3*. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt, geben die durch dieses Reagens angreifbaren Phosphide (das Eisenphosphid Fe_2P ist es nicht) einerseits Orthophosphorsäure, anderseits Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf das Metall (Nitrat oder Hydrat).

Enthält das Phosphid Zinn, so bildet sich in Salpetersäure unlösliches Stanniphosphat (siehe § 1828, Nr. 12).

Die Umwandlung des Phosphors in Phosphorsäure durch Salpetersäure und selbst durch Königswasser oder Bromwasser ist nicht immer vollständig; namentlich bei Eisenphosphiden scheinen sich Verbindungen mit weniger Sauerstoff, als der Phosphorsäure entspricht, und zwar besonders phosphorige Säure zu bilden[2]); vollständige Oxydation zu Phosphorsäure erreicht man indessen durch Chromsäure oder durch Kaliumpermanganat (§ 1822).

4. Bei Luftzutritt erhitzt, oder mit einem alkalischen oxydirenden Flusse geschmolzen, geben die Phosphide Orthophosphorsäure, bez. Orthophosphate.

Bestimmung der Phosphide.

1821. Der in den Phosphiden enthaltene Phosphor wird bestimmt, nachdem er durch Oxydation in Orthophosphorsäure oder in Orthophosphat übergeführt ist.

[1]) Ueber Darstellung und Eigenschaften der Phosphide siehe die Abhandlung von A. Granger: *Les actualités chimiques* **3** (1898), 237.

[2]) A. Tamm: *Ch. N.* **49** (1884), 208; Mackintosh: *Transact. Americ. Inst. of Mining Engin.*, **1885**, September; *Am. ch. J.* **7** (1885), 296; L. Schneider: *Dingl.* **263** (1887), 383; Hamilton: *J. Soc. of chem. Ind.* **10** (1891), 904.

Wir haben also nur die Mittel, durch welche dieses Resultat erreicht werden kann, zu besprechen (vergl. Bestimmung der Sulfide, §§ 1643 ff.).

1822. 1tes Mittel. Auf nassem Wege. Man behandelt das Phosphid mit reiner oder mit Brom gesättigter Salpetersäure, oder mit Königswasser, oder mit bromirter Salzsäure, oder mit Salzsäure oder Salpetersäure und Kaliumchlorat u. s. w. Nachdem die erste, häufig sehr heftige Einwirkung vorüber ist, erwärmt man.

In der Regel hat man es mit Phosphiden zu thun, welche nur in geringer Menge den Metalllegirungen beigemischt sind; die Wahl der Lösungsmittel und die Art ihrer Anwendung richten sich nach der Natur der vorhandenen Metalle.

Die angegebenen Lösungsmittel genügen, so energisch ihre Einwirkung auch ist, doch nicht immer, um eine vollständige Oxydation des Phosphors zu erreichen; besonders bei der Analyse von Eisensorten (Roheisen, Flusseisen) beobachtet man, dass ein Theil des Phosphors unvollständig, und zwar wahrscheinlich zu phosphoriger Säure oxydirt wird (siehe oben § 1820, Nr. 3).

Um eine vollständige Oxydation zu erreichen, erhitzt man, nachdem das Eisen in Salpetersäure gelöst ist, die Flüssigkeit mit Chromsäure[1]) oder mit Kaliumpermanganat[2]).

Ein anderes Mittel aber besteht darin, dass man die salpetersaure Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand schwach glüht; unter der Einwirkung der Nitrate bei erhöhter Temperatur wird die phosphorige Säure weiter oxydirt[3]). Ein Zusatz von Ammoniumnitrat gegen Ende des Eindampfens begünstigt wohl diese Oxydation, ist aber bei dem fast ausnahmslos vorhandenen grossen Ueberschusse von Nitraten nicht erforderlich.

Behandelt man eine phosphidhaltige Legirung, welche auch Zinn enthält, mit Salpetersäure, so geht die Phosphorsäure in den Niederschlag von Metazinnsäure (vergl. § 1820, Nr. 3) über (siehe Scheidung von Phosphorsäure und Zinn, §§ 1884 ff.).

1823. 2tes Mittel. Durch Rösten. In den Phosphiden des Eisens[4]), und zweifellos noch in vielen anderen, kann man den Phosphor in Orthophosphat überführen, indem man das äusserst fein gepulverte Product in einer Muffel mehrere Stunden lang erhitzt. Die Masse wird dann in einer Säure gelöst.

1824. 3tes Mittel. Durch trockenes Chlor[5]). Erhitzt man das Phosphid in einem Chlorstrome, so wird der Phosphor in flüchtiges Pentachlorid umgewandelt; man fängt dieses Product in Wasser oder

[1]) Meineke: *Rep. anal. Ch.* **6** (1886), 325; Wood: *Z. anal. Ch.* **25** (1886), 491.
[2]) von Reis: *St. u. E.* **7** (1887), 402.
[3]) Stöckmann: *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 175.
[4]) Reinhardt: *Ch.-Z.* **15** (1891), 412.
[5]) Schloesing: *C. r.* **66** (1868), 1043.

in alkalischer Lösung auf und führt es hierdurch in Säure oder in Phosphat über (vergl. § 1645).

Das Chlor muss absolut trocken und die Luft muss aus dem Apparate vollständig ausgetrieben sein; andernfalls würden sich Phosphorsäure oder Phosphat bilden, welche nicht flüchtig sind. Auch muss man dafür sorgen, dass das Rohr, in welchem die Einwirkung vor sich geht, nicht zu hoch erhitzt wird, weil das Phosphorchlorid das Silicat des Glases angreift, so dass Phosphat und Siliciumchlorid entstehen können (Schloesing).

1825. 4tes Mittel. Durch oxydirende Schmelzung. Das Phosphid wird mit Alkali-Carbonat und -Nitrat geschmolzen. Die Masse wird mit Wasser oder einer Säure aufgenommen.

— Bemerkung. Man darf nicht übersehen, dass sich Arsen (Arsenid) wie Phosphor verhält und bei Anwendung der beschriebenen Oxydationsmittel Arsensäure giebt (siehe Scheidungen § 1865).

Scheidungsverfahren[1]).

1826. Im Allgemeinen bewerkstelligt man die Ueberführung des Phosphides in Phosphorsäure oder in Phosphat, auf nassem Wege (§ 1822) oder auf trockenem Wege (§§ 1823 ff.), und wendet dann die Scheidungsverfahren für diese Verbindungen (§§ 1857 ff.) an. Versuche, den Phosphor durch Ueberführung in Phosphorwasserstoff zu bestimmen, haben im Allgemeinen keine befriedigenden Resultate gegeben[2]).

Phosphorsäuren.

1827. Von den drei Phosphorsäuren: H_3PO_4, Orthophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, Pyrophosphorsäure, und HPO_3, Metaphosphorsäure, ist die erste die weitaus wichtigste, man kann sogar sagen, für die Analyse die allein wichtige, um so mehr als die anderen und die ihnen entsprechenden Salze durch Erhitzen in Gegenwart einer kleinen Menge Säure oder Alkalihydrat oder auch nur von Wasser mehr oder weniger schnell in orthophosphorsaure Verbindungen umgewandelt werden.

Wir werden jedoch über die Pyrophosphate, welche bisweilen gebraucht werden, einige Worte sagen.

Beim Erhitzen verliert die Orthophosphorsäure zuerst (bei 200 bis

---

[1]) Siehe hierüber die Verfahren zur Analyse der Eisensorten und der Phosphorbronze in den Specialwerken, sowie die Abhandlungen von Gintl, Meineke u. A. über die Bestimmung des Phosphors im Eisen (*Z. anal. Ch.* **7** (1868), 427, **10** (1871), 280 etc.), in welchen Verfahren zur mehr oder weniger vollständigen Eliminirung des Eisens angegeben sind. Auf diese Eliminirung legt man jetzt keinen Werth mehr.

[2]) L. Franck (*Z. anal. Ch.* **37** (1898), 173) hat den Phosphor im Aluminiumphosphid durch verdünnte Schwefelsäure in Phosphamin übergeführt und in bromirter Salzsäure aufgefangen. Siehe auch Mackintosh: l. cit.

300°) $^1/_3$ des Wassers, dessen Elemente sie enthält, und geht in Pyrophosphorsäure über:

$$2\,H_3PO_4 = H_2O + H_4P_2O_7;$$

diese wieder verliert bei noch höherer Temperatur Wasser und hinterlässt Metaphosphorsäure (im Handel als glasige Phosphorsäure, geschmolzene Phosphorsäure, *Acidum phosphoricum glaciale* bezeichnet):

$$H_4P_2O_7 = H_2O + 2\,HPO_3.$$

Die bimetallischen, nicht Ammonium enthaltenden Orthophosphate geben durch Glühen oder Schmelzen Pyrophosphate:

$$2\,Na_2HPO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7;$$

und die monometallischen Orthophosphate geben unter den gleichen Umständen Metaphosphate:

$$KH_2PO_4 = H_2O + KPO_3.$$

Die Ammonium enthaltenden Orthophosphate verhalten sich beim Erhitzen wie saure Salze, d. h. so, als wenn sie statt Ammonium Wasserstoff enthielten:

$$\underset{\text{Ammonium-Magnesium-Orthophosphat}}{2\,(NH_4)MgPO_4} = 2\,NH_3 + H_2O + \underset{\text{Magnesium-Pyrophosphat}}{Mg_2P_2O_7};$$

$$\underset{\text{Phosphorsalz}}{(NH_4)NaHPO_4} = NH_3 + H_2O + \underset{\text{Natrium-Metaphosphat}}{NaPO_3}.$$

Die Pyrophosphate und die Metaphosphate unterscheiden sich von den Orthophosphaten dadurch, dass sie mit Silbernitrat weisse und nicht gelbe Niederschläge, und dass sie mit Magnesiummixtur oder Molybdänflüssigkeit nicht die den Orthophosphaten eigenthümlichen Niederschläge geben (siehe § 1828, Nr. 3 und 11), wenigstens nicht ohne Erwärmen, wodurch sie in Orthophosphate umgewandelt würden.

Eigenschaften der Orthophosphate.

1828. Es giebt Mono-, Bi- und Tri-(metallische) Phosphate, entsprechend den Formeln MH_2PO_4, M_2HPO_4 und M_3PO_4, in welchen M ein einwerthiges Metall bezeichnet.

1. Die Alkaliphosphate sind sämmtlich in Wasser löslich; die monometallischen reagiren auf Lakmus sauer, die bimetallischen verhalten sich neutral oder ganz schwach alkalisch, die trimetallischen haben ausgesprochen alkalische Reaction.

Man kann ein bimetallisches Alkali-Orthophosphat von einem trimetallischen dadurch unterscheiden, dass man der Lösung neutrales Silbernitrat zusetzt: in beiden Fällen bildet sich Trisilberphosphat (siehe Nr. 6), aber mit bimetallischem Phosphate wird die Mischung sauer,

während sie mit trimetallischem neutral wird, wie folgende Formeln zeigen:

$$Na_2HPO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2\,NaNO_3 + HNO_3;$$
$$Na_3PO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 3\,NaNO_3.$$

Unter den Phosphaten der Alkalierdmetalle sind nur die monometallischen, z. B. $CaH_4(PO_4)_2$, in Wasser löslich, die übrigen sind in Wasser unlöslich, in Säuren dagegen, auch in Essigsäure, leicht löslich, wobei sie zunächst in monometallische Phosphate übergehen, z. B.:

$$2\,CaHPO_4 + 2\,CH_3 \cdot COOH = CaH_4(PO_4)_2 + (CH_3 \cdot COO)_2Ca;$$
$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,HCl = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaCl_2.$$

Die essigsaure Lösung scheidet beim Kochen ein Gemisch von bi- und trimetallischem Phosphat wieder aus, indem gleichzeitig die gebunden gewesene Essigsäure wieder frei wird:

$$CaH_4(PO_4)_2 + (CH_3 \cdot COO)_2Ca = 2\,CaHPO_4 + 2\,CH_3 \cdot COOH, \text{ und}$$
$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,(CH_3 \cdot COO)_2Ca = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,CH_3 \cdot COOH.$$

Die Alkalierdphosphate sind, ebenso wie die Alkaliphosphate, farblos.

Die Phosphate der Metalle der anderen Gruppen sind in Säuren, wenigstens in starken und genügend concentrirten Säuren, löslich; einige von ihnen sind in Essigsäure unlöslich, das Stanniphosphat ist aber auch in Salpetersäure unlöslich.

2*. Ammoniak, in die durch eine Säure bewirkte Lösung eines Alkalierdphosphates gegossen, bewirkt einen Niederschlag von trimetallischem Phosphat:

$$MgH_4(PO_4)_2 + MgCl_2 + 4\,NH_3 = 2\,(NH_4)MgPO_4 + 2\,(NH_4)Cl.$$

Ammoniumsulfid ruft dieselben Niederschläge hervor; die Reaction ist von einer Entwickelung von Schwefelwasserstoff begleitet:

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaCl_2 + 2\,(NH_4)_2S = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,(NH_4)Cl + 2\,H_2S.$$

Die Gegenwart von reichlichen Mengen Ammoniumcitrat verhindert die Fällung von Calciumphosphat; dieses Verhalten ist analytisch von grosser Wichtigkeit.

3*. Magnesiummixtur[1]) ruft in den neutralen oder ammoniakalischen Lösungen von Phosphaten einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Phosphat hervor[2]) (siehe § 415, Nr. 8 und § 1183, Nr. 10):

$$Na_2HPO_4 + MgCl_2 + NH_3 = (NH_4)MgPO_4 + 2\,NaCl.$$

Die Gegenwart von Alkali-Citrat oder -Tartrat hindert die Fällung nicht.

Mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat befeuchtet, geht das Ammonium-Magnesium-Phosphat in gelbes Trisilberphosphat über (vergl. § 1183, Nr. 10). Ebenso verhalten sich die Orthophosphate der anderen Alkalierdmetalle.

---

[1]) Siehe Bd. II, Seite 173, Fussnote 1.

[2]) Das Phosphat $(NH_4)MgPO_4$ ist bisweilen von den Phosphaten $Mg_3(PO_4)_2$ oder $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$ begleitet.

Durch Glühen wird der Niederschlag in Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, umgewandelt; in reinem Zustande wird dieses durch Silbernitrat nicht gelb gefärbt.

4. Calciumchlorid ruft in den mit Ammoniak versetzten Phosphatlösungen einen weissen, flockigen Niederschlag von Tricalciumphosphat hervor (vergl. oben Nr. 2):

$$2\,Na_2HPO_4 + 3\,CaCl_2 + 2\,NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 4\,NaCl + 2\,(NH_4)Cl.$$

In Gegenwart einer reichlichen Menge von Ammoniumcitrat bildet sich der Niederschlag nicht.

5. Baryumchlorid giebt unter den gleichen Bedingungen einen weissen Niederschlag von Tribaryumphosphat, $Ba_3(PO_4)_2$, wenn das Baryumchlorid im Ueberschusse vorhanden ist; im anderen Falle hat der Niederschlag eine unbestimmte Zusammensetzung [1]).

6*. Silbernitrat giebt in den neutralen Lösungen der Orthophosphate einen gelben Niederschlag von Trisilberphosphat:

$$Na_2HPO_4 + 3\,AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

Der Niederschlag ist in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich.

Um die Reaction hervorzurufen, wenn eine saure oder alkalische Lösung vorliegt, verfährt man so, wie bei der analogen Reaction der Arsenite angegeben ist (§ 1182, Nr. 6).

7. Bleisalze fällen weisses Tribleiphosphat, unlöslich in Essigsäure.

8. In schwach saurer Lösung der Phosphate entsteht durch Wismuthnitrat eine Fällung von Bismuthiphosphat (siehe § 1843).

9. In neutralen oder essigsauren Phosphatlösungen giebt Ferrichlorid einen weisslichen Niederschlag von Ferriphosphat, $Fe_2(PO_4)_2$, unlöslich in Essigsäure, löslich in starken Säuren:

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2(CH_3\cdot COO)_2Ca + Fe_2Cl_6 = Fe_2(PO_4)_2 + 3CaCl_2 + 4\,CH_3\cdot COOH.$$

Aus dem Gesagten geht hervor, dass der Zusatz eines Alkaliacetates zu einer Lösung von Ferriphosphat in einer starken Säure eine Fällung des Phosphates veranlasst.

In Gegenwart eines Alkali-Citrates oder -Tartrates entsteht dieser Niederschlag nicht.

Die Aluminiumsalze verhalten sich fast genau so wie die Ferrisalze (siehe § 553, Nr. 11).

10. Uranyl-Acetat oder -Nitrat, $(UO_2)(CH_3\cdot COO)_2$ oder $(UO_2)(NO_3)_2$, ruft in einer essigsauren Phosphatlösung einen hellgelben, gelatinösen Niederschlag von Uranylphosphat hervor, welcher in Essigsäure unlöslich ist:

$$Na_2HPO_4 + (CH_3\cdot COO)_2(UO_2) = (UO_2)HPO_4 + 2\,CH_3\cdot COONa.$$

---

[1]) Hundeshagen: *Ch.-Z.* **18** (1894), 446.

In Gegenwart von Ammoniumverbindungen erhält man einen dem Aussehen nach dem vorigen gleichenden Niederschlag, welcher ebenfalls in Essigsäure unlöslich ist; es ist Ammonium-Uranylphosphat $(NH_4)(UO_2)PO_4$.

Das Atomverhältniss zwischen Uran und Phosphor ist in beiden Verbindungen das gleiche.

11*. Giesst man in eine neutrale oder saure Phosphatlösung eine grosse Menge Molybdänflüssigkeit[1]) und, wenn das Reagens es nicht bereits enthält, eine Lösung von Ammoniumnitrat, so färbt sich die Mischung gelb, darauf entsteht, auch in der Kälte, aber schneller beim Erwärmen, ein citronengelber Niederschlag von Triammonium-Phosphododekamolybdat[2]), entsprechend der Formel[3])

$$Am_3PO_4, 12\,MoO_3, 2\,HNO_3, H_2O, \text{ oder}$$
$$Am_3PO_4, 12\,MoO_3, 2\,HCl, H_2O,$$

je nachdem er in einer salzsauren oder salpetersauren Lösung entsteht.

In der Kälte scheidet er sich pulverig, in der Wärme dagegen krystallinisch aus und setzt sich in diesem Falle schnell ab, so dass die Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit klar erscheint.

Das Ammoniumphosphomolybdat ist in kaltem Wasser und in sehr verdünnter Salzsäure und verdünnter Salpetersäure so gut wie unlöslich; es löst sich aber merklich in einem grossen Ueberschusse der genannten Säuren.

In Alkohol und in Aether ist der Niederschlag nur sehr wenig löslich. Manche Salze, namentlich Ammoniumsalze, welche sich von organischen Säuren ableiten[4]), sind der vollständigen Abscheidung des Phosphomolybdates hinderlich[5]).

Das Ammoniumphosphomolybdat löst sich leicht in Alkalihydraten und in Ammoniak, sowie in einer Boraxlösung; die ammoniakalische Lösung giebt mit Magnesiummixtur den Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Phosphat (siehe Nr. 3).

Auch in einer warmen Lösung von Natrium-Sulfit oder -Hyposulfit ist das Molybdat löslich und zwar mit intensiv blauer Farbe in Folge der Bildung eines Molybdänisalzes.

---

[1]) Siehe Bd. II, Seite 173, Fussnote 2, sowie § 1832, S. 536 ff. Bei längerem Stehen bildet sich oft eine krystallinische gelbe Ablagerung, welche eine allotrope Modification der Molybdänsäure zu sein scheint (M. Jungck: *Z. anal. Ch.* **15** (1876), 290; H. Uelsmann: das. **16** (1877), 52; Is. Kupfferschlaeger: *Bull. Soc. ch.* [2] **36** (1881), 664; Parmentier: *C. r.* **95** (1882), 839.

[2]) Diese wichtige Reaction wurde von Svanberg und Struve entdeckt (*J. prakt. Ch.* **44** (1848), 299). Rose erkannte ihre grosse Empfindlichkeit (*Pogg. Ann.* **76** (1849), 26). Siehe auch H. Struve: *J. prakt. Ch.* **54** (1851), 288, und Sonnenschein: *J. prakt. Ch.* **53** (1851), 339. Ganz besondere Beachtung verdient die interessante Abhandlung von Hundeshagen: *Z. anal. Ch.* **28** (1889), 141.

[3]) Hundeshagen: l. cit., S. 144.

[4]) König: *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 305; Richters: *Dingl.* **199** (1871), 183.

[5]) Bisweilen färbt sich die Flüssigkeit blau, in Folge der Bildung von Molybdänisalz durch Einfluss reducirend wirkender Körper.

Im Luftbade erhitzt, verliert der Molybdatniederschlag sein Wasser und die in ihm enthaltene flüchtige Säure; mässig geglüht, verliert er auch das Ammoniak und geht in eine schwarz-bläuliche Masse über, welche im Wesentlichen Phosphor-Molybdänsäure-Anhydrid zu sein scheint, verschiedentlich aber auch als Molybdäniphosphomolybdat bezeichnet wird (siehe S. 541, Fussnote 5).

Nur die Arsensäure giebt mit Molybdänflüssigkeit eine gleiche Reaction (vergl. § 1183, Nr. 15).

Kieselsäure kann unter gewissen Umständen, welche jedoch noch nicht genau ermittelt sind, mit Molybdänflüssigkeit ähnliche Niederschläge oder wenigstens eine gelbe Farbe, wie die Phosphorsäure, geben[1]).

12. Bringt man in eine stark salpetersaure Phosphatlösung Zinn, so bildet sich weisses amorphes Stanniphosphat, welches dem Aussehen nach der Metazinnsäure gleicht und wie diese in Salpetersäure unlöslich ist[2]) (siehe § 1131, Nr. 3).

13*. Im geschlossenen Rohre mit einem kleinen Stücke Natrium[3]) oder Magnesium erhitzt, geben wasserfreie und trockene Phosphate Natrium- oder Magnesium-Phosphid, dessen Vorhandensein man nachweist, indem man die Spitze des Rohres, welche das Product enthält, abbricht und dieses mit Wasser behandelt. Es entwickelt sich Phosphorwasserstoff, dessen intensiver Knoblauchgeruch charakteristisch ist.

14. Die Phosphorsäure färbt die Löthrohrflamme blaugrün; einige Phosphate thun das auch direct, andere aber erst, nachdem sie mit Schwefelsäure befeuchtet sind.

Bemerkung. Wenn man das Verhalten der Orthophosphate mit demjenigen der Arsenate (§ 1183) vergleicht, so wird man zwischen beiden eine grosse Aehnlichkeit finden; die Reactionen verlaufen meist in vollkommen gleicher Weise. Ein wesentlicher Unterschied jedoch besteht in der Reaction mit Schwefelwasserstoff; ferner können zur Unterscheidung noch angeführt werden: die Reducirbarkeit der Arsenate (im Gegensatze zu der bezüglichen Beständigkeit der Phosphate), sowie — nach erfolgter Reduction — die Möglichkeit der Verflüchtigung des in ihnen enthaltenen Arsens als Arsenochlorid, schliesslich die Farbenverschiedenheit der mit Silbernitrat erhältlichen Niederschläge, wodurch eine Identificirung — namentlich der mit Magnesiummixtur erhaltenen Fällungen — möglich ist.

---

[1]) Vergl. W. Knop: *Ch. Centrbl.* [2] **2** (1857), 691 u. 861, und [2] **3** (1858), 102; Habel: *Vierteljahresschr. prakt. Pharm.* **7** (1858), 74; Jenkins: *Z. anal. Ch.* **15** (1876), 339; Atkinson: *Ch. N.* **35** (1877), 127 (nach *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 477); E. Richters: l. cit.

[2]) Reynoso: *C. r.* **33** (1851), 385.

[3]) Diese Reaction ist schon sehr lange bekannt; Vauquelin (gest. 1829) und Thénard benutzten Kalium, um Calciumphosphat in manchen Gesteinen nachzuweisen.

Eigenschaften der Pyrophosphate.

1829. 1. Die Pyrophosphate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; die übrigen sind in Wasser unlöslich, aber löslich in Säuren.

1a. Die meisten unlöslichen Pyrophosphate bilden mit Alkalipyrophosphaten lösliche Doppelsalze, was die Orthophosphate nicht thun.

2. Magnesiummixtur bewirkt in kalten und verdünnten Lösungen der Alkalipyrophosphate keinen Niederschlag; in der Wärme oder in concentrirten Lösungen erhält man einen weissen Niederschlag von $Mg_2P_2O_7$.

3. Calciumchlorid bildet einen weissen, in Säuren leicht löslichen Niederschlag:

$$Na_4P_2O_7 + 2\,CaCl_2 = 4\,NaCl + Ca_2P_2O_7.$$

4. Baryumchlorid giebt eine ähnliche Reaction.

5*. Mit Silbernitrat erhält man einen weissen, käsigen Niederschlag:

$$Na_4P_2O_7 + 4\,AgNO_3 = Ag_4P_2O_7 + 4\,NaNO_3.$$

Dieser Niederschlag ist in Salpetersäure und in Ammoniak löslich, wie das Silberorthophosphat, unterscheidet sich jedoch von diesem durch seine Farbe.

6. In der Kälte giebt Molybdänflüssigkeit in den Lösungen der Pyrophosphate keine Fällung; in der Wärme entsteht aber allmählich Ammoniumphosphomolybdat (siehe § 1828, Nr. 11), in Folge einer unter diesen Umständen langsam erfolgenden Umwandlung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure.

7. Im geschlossenen Rohre mit Natrium oder Magnesium erhitzt, reagiren die Pyrophosphate wie die Orthophosphate (§ 1828, Nr. 13).

8. Mit einem Alkalicarbonate geschmolzen, werden die Pyrophosphate vollständig in Orthophosphate übergeführt.

Diese Ueberführung geschieht auch durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure oder mit einem Alkalihydrat.

— Anmerkung. Die Metaphosphate haben für die Analyse keine Wichtigkeit. Es genügt hier, von ihnen zu wissen, dass sie, mit im Ueberschuss vorhandener Säure oder Alkalihydrat gekocht oder mit Alkalicarbonat geschmolzen, genau wie die Pyrophosphate in Orthophosphate umgewandelt werden.

Bestimmung der Phosphate[1]).

1830. Wir werden nur die Orthophosphate besprechen; sind Pyrophosphate oder Metaphosphate zu bestimmen, so müssen sie in

[1]) Die Bestimmung der Phosphate (i. e. Orthophosphate) oder, wie man sich gewöhnlich auszudrücken pflegt, der Phosphorsäure (des Phosphorsäure-Anhydrids) ist Gegenstand vieler Abhandlungen; es ist nicht wohl möglich, alle anzuführen.

Orthosalze übergeführt werden, was entweder durch Schmelzen mit einem Alkalicarbonate oder durch genügend langes Erhitzen mit einer Säure oder mit einem Alkalihydrat geschehen kann (vergl. vorstehende Anmerkung).

A. Durch Wägung.

1831. I. **Durch Ammoniummolybdat**[1]). Allgemeines. Das Verfahren beruht auf der von Svanberg und Struve entdeckten Reaction, nach welcher die mit einer Mineralsäure angesäuerte Lösung eines Orthophosphates, in Gegenwart von Ammoniumsalzen, mit einer Molybdänsäurelösung (sog. Molybdänflüssigkeit) oder auch mit einer wässrigen Lösung eines Alkali- (gewöhnlich Ammonium-) Molybdates den sehr charakteristischen citronengelben Niederschlag von Triammonium-Phosphododekamolybdat giebt (siehe § 1828, Nr. 11). Sonnenschein ermittelte zuerst die Bedingungen, welche die Reaction für die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure geeignet machen, und begründete damit ein Verfahren, welches für die Analyse von ganz hervorragender praktischer Bedeutung geworden ist. Im Laufe der Jahre, mit zunehmender Erkenntniss der Constitution, der Bildungsweise und der Eigenschaften des Ammoniumphosphomolybdates sind diese Bedingungen mehrfach geändert und zwar im Allgemeinen vereinfacht worden. Die auf das Verfahren bezügliche Litteratur ist in Folge dessen sehr umfangreich geworden. Die in der Fussnote gegebene Aufstellung derselben darf durchaus nicht als auch nur annähernd erschöpfend angesehen werden; sie macht nur auf die wichtigsten Momente in der Entwickelungsgeschichte des Verfahrens aufmerksam. Wir werden sie an geeigneten Stellen durch weitere Citate ergänzen.

Wie bereits angegeben, bildet sich das Triammonium-Phosphododekamolybdat beim Zusammentreffen der Lösung eines Orthophosphates mit einer Lösung von Molybdänsäure in Gegenwart oder auf Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure oder Schwefelsäure und eines Ammoniumsalzes, wenn ein solches nicht bereits in einer der genannten Lösungen in solcher Menge vorhanden ist, wie die Molekülgruppe $Am_3PO_4, 12\,MoO_3$ verlangt.

Nach Hundeshagen[2]) enthält ein Molekül der Verbindung ausser einem Moleküle Wasser zwei Moleküle der genannten einwerthigen Säuren, an deren Stelle vermuthlich auch ein Molekül der zweiwerthigen Schwefelsäure treten kann. Da, wie wir später sehen werden, die Reaction ge-

[1]) Sonnenschein: *J. prakt. Ch.* **53** (1851), 343; R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **3** (1864), 446; J. König: das. **10** (1871), 305; Richters: *Dingl.* **199** (1871), 183, in ausführlichem Auszuge: *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 469; Stünkel, Wetzke und Wagner: das. **21** (1882), 353; Finkener: *B.* **11** (1878), 1638; Meineke: *Rep. anal. Ch.* **5** (1885), 153 und *Ch.-Z.* **20** (1896), 108; Hundeshagen: *Z. anal. Ch.* **28** (1889), 141; Eggertz: *J. prakt. Ch.* **79** (1860), 496.

[2]) L. cit. S. 144.

wöhnlich mit Hülfe von Salpetersäure hervorgerufen wird, wollen wir diese Säure unseren allgemeinen Betrachtungen zunächst zu Grunde legen.

Die zur Bildung des Ammoniumphosphomolybdates erforderliche Menge der Säure hängt von der Art der Verbindung der zu bestimmenden Phosphorsäure und von der Art des als Reagens dienenden Molybdates[1]) ab. Die folgenden als Beispiele aufgestellten Reactionsformeln werden diese Verhältnisse am einfachsten klar machen:

1. $Am_3PO_4 + 12\,Na_2MoO_4 + 26\,HNO_3 = (Am_3PO_4, 12\,MoO_3, 2\,HNO_3) + 24\,NaNO_3 + 12\,H_2O.$
2. $Na_2HPO_4 + 12\,Am_2MoO_4 + 25\,HNO_3 = (Am_3PO_4, 12\,MoO_3, 2\,HNO_3) + 21\,AmNO_3 + 2\,NaNO_3 + 12\,H_2O$ [2]).
3. $7\,H_3PO_4 + 12\,Am_6Mo_7O_{24} + 65\,HNO_3 = 7\,(Am_3PO_4, 12\,MoO_3, 2\,HNO_3) + 51\,AmNO_3 + 36\,H_2O.$

Eine einfache Berechnung ergiebt, dass auf 1 Gewichtstheil P_2O_5 erforderlich sind:

bei 1. 23,07 Gewichtstheile HNO_3,
„ 2. 22,19 „ „ ,
„ 3. 8,24 „ „ .

Ohne die Ausscheidung der Verbindung zu beeinflussen, kann die Menge der Säure ganz beträchtlich erhöht sein, nämlich so weit, dass auf 1 Molekül Ammoniumphosphomolybdat ungefähr weitere 54 Moleküle HNO_3 oder auf 1 Gewichtstheil P_2O_5 im Ganzen kommen

bei 1. 71,00 Gewichtstheile HNO_3,
„ 2. 70,11 „ „ ,
„ 3. 56,17 „ „ .

Vermehrt man die Menge der Salpetersäure über dieses Verhältniss hinaus, so wirkt sie dissociirend auf das Phosphomolybdat und kann die Bildung desselben in dem Grade beeinträchtigen, dass überhaupt kein Niederschlag entsteht, sobald auf 1 Molekül des Molybdates etwa 1874 (= 1900 minus 26) Moleküle Salpetersäure[3]) mehr vorhanden sind, als seine Abscheidung erfordert.

Die Salzsäure hat ein viel stärkeres Dissociationsvermögen als die

[1]) Gewöhnlich bedient man sich als Reagens einer besonders bereiteten salpetersauren Lösung von Ammoniummolybdat, der sogen. **Molybdänflüssigkeit** (s. Bd. II, S. 173, Fussn. 2); bisweilen findet auch die wässrige Lösung eines Ammoniummolybdates, und zwar des käuflichen Salzes $Am_6Mo_7O_{24}, 4\,H_2O$, Anwendung. Die Molybdate der fixen Alkalien besitzen vor den Ammoniummolybdaten keine Vorzüge.

[2]) Hundeshagen gebrauchte bei einem analogen Versuche etwa 26 Moleküle HNO_3; das letzte war, wie es scheint, nöthig, um den Niederschlag vollkommen zur Ausscheidung zu bringen (l. cit. S. 152). Bei seinen Versuchen hat derselbe Autor aus Gründen, welche wir später kennen lernen werden, mit Zusatz von Ammoniumnitrat gearbeitet; an unseren Erörterungen wird dadurch nichts geändert.

[3]) Die 26 Moleküle (siehe oben) sind zur Bildung aus neutralen Salzen erforderlich (Hundeshagen: l. cit. S. 154).

Salpetersäure; ein Ueberschuss von etwa 1000 Molekülen Salzsäure verhindert eine Abscheidung des Molybdates vollständig. Auch die dissociirende Wirkung der Schwefelsäure ist, wenn sie auch mit dem Salzgehalte der Lösung wechselt, grösser als die der Salpetersäure. Das ist der Grund, weshalb man bei der Fällung des Molybdates gewöhnlich der Salpetersäure den Vorzug vor der Salzsäure und der Schwefelsäure giebt.

Die dissociirende Wirkung der genannten Säuren wird durch einen Ueberschuss von Molybdänsäure aufgehoben. Ist man daher genöthigt, die Fällung in Gegenwart von mehr Säure auszuführen, als zur Bildung des Phosphomolybdates erforderlich ist, so muss man einen um so grösseren Ueberschuss von Molybdänsäure anwenden, je grösser der Ueberschuss von jenen Säuren ist, und zwar erfordern die Salzsäure und die Schwefelsäure, in Folge ihres grösseren Dissociationsvermögens, einen relativ grösseren Zusatz als die Salpetersäure.

Die dissociirende Wirkung der freien Salpetersäure wird aufgehoben, wenn auf $\frac{1874}{12} = 156$ Moleküle derselben ein Molekül MoO_3 im Ueberschusse vorhanden ist (Hundeshagen). Ein selbst sehr grosser Ueberschuss von Molybdänsäure hindert die Abscheidung des Phosphomolybdates nicht.

Wie Richters[1]) beobachtete und Stünkel, Wetzke und Wagner[2]) experimentell bestätigten, befördert die Gegenwart von Ammoniumnitrat in hohem Grade die Abscheidung des Ammonium-Phosphomolybdates, und zwar vielleicht dadurch, dass letzteres sich bei Abwesenheit von Nitrat in einem, je nach den übrigen Umständen, mehr oder weniger colloiden Zustande bildet und pseudogelöst bleibt (vergl. § 63, Bemerkung), ein Zustand, welcher durch Zusatz von Salzen aufgehoben wird. Hundeshagen fand, dass sich der Niederschlag, unabhängig von den als überhaupt zulässig vorhandenen Mengen Salpetersäure und von den vorhandenen Mengen Molybdänsäure, erst dann klar abscheidet, wenn die Flüssigkeit etwa 0,5 % Ammoniumnitrat enthält, während die Flüssigkeit bei einem geringeren Gehalt an diesem Salze ein milchiges, emulsionsartiges Aussehen annimmt und auch beim Erwärmen behält. Das Absitzen des Niederschlages erfolgt um so schneller, je grösser der Gehalt an Ammoniumnitrat wird. In der Praxis sorgt man dafür, dass er mindestens 5 bis 10 % oder auch 15 % beträgt. Vielleicht wirkt dieser hohe Salzgehalt auch der dissociirenden Wirkung der Säuren entgegen.

Die Gegenwart von Ammoniumchlorid wirkt der Fällung nicht entgegen[3]), wie man früher wohl annahm; ob es, wie das Ammoniumnitrat, die Ausscheidung befördert, ist unseres Wissens nicht untersucht.

[1]) L. cit.
[2]) L. cit.
[3]) Meineke: *Ch.-Z.* **20** (1896), 113.

Dagegen erfordert die Anwesenheit von Ammoniumsulfat einen grösseren Aufwand von Salpetersäure, bez. Schwefelsäure, und dem entsprechend auch von Molybdänsäure; nach Hundeshagen verhindern sehr grosse Sulfatmengen sogar die vollständige Fällung des Phosphomolybdates.

Organische Säuren und besonders die Ammoniumsalze derselben werden von König[1]) als der Fällung hinderlich angesehen. Neuere Untersuchungen lassen die Anwesenheit mancher dieser Säuren weniger oder gar nicht bedenklich erscheinen; so fand Jüptner von Jonstorff[2]), dass selbst erhebliche Mengen von Weinsäure ohne jeden schädlichen Einfluss auf die Fällung waren. Auch Woy[3]) erhielt in Gegenwart von Ammoniumcitrat durchaus befriedigende Resultate bei entsprechender Vermehrung des Zusatzes von Salpetersäure und von Molybdänsäure. Praktisch kommen vorzugsweise Weinsäure und Citronensäure bez. deren Ammoniumsalze in Betracht. Der Einfluss der Oxalsäure ist unseres Wissens nicht bekannt. Das Studium desselben wäre eines Versuches werth.

Erwärmen und Umrühren der Flüssigkeit befördern in hohem Grade die Abscheidung des Phosphomolybdates (wie überhaupt jedes krystallinischen Niederschlages).

In früherer Zeit nahm man an, dass zur vollständigen Ausfällung ein mindestens 12stündiges Erwärmen auf etwa 40° C. erforderlich sei. Seitdem man die fördernde Wirkung des Ammoniumnitrates kennen gelernt hat, weiss man, dass die Fällung bei Anwesenheit reichlicher Mengen dieses Salzes sofort vollständig ist, wenn man die Molybdänflüssigkeit zu der heissen Phosphatlösung setzt und tüchtig umrührt (Stünkel, Wetzke und Wagner). Je günstiger die sonstigen Umstände für die Fällung, namentlich je geringer der über das Maass des Erforderlichen gehende Ueberschuss von Salpetersäure ist und je geringer in Folge dessen der Ueberschuss von Molybdänsäure bemessen werden kann[4]), um so weniger heiss kann die Fällung geschehen. Neuerdings ist sogar vorgeschlagen worden[5]), die Fällung kalt vorzunehmen und die vollständige Abscheidung des Niederschlages durch andauerndes Umrühren zu beschleunigen. Nach Hundeshagen[6]) fällt das Phosphomolybdat, wenigstens wenn man

[1]) L. cit.

[2]) Siehe dessen Buch: *Fortschritte im Eisenhütten-Laboratorium*, II. Bd. (Leipzig 1896), S. 153.

[3]) *Ch.-Z.* **21** (1897), 470.

[4]) Wenn wir einen Ueberschuss von Molybdänsäure möglichst vermieden wissen wollen, so geschieht das nicht, weil er der Fällung hinderlich ist, sondern weil bei längerer Einwirkung von Wärme höherer Temperatur auf manche der nach verschiedenen Vorschriften bereiteten salpetersauren Molybdänflüssigkeiten in diesen eine Ausscheidung von Molybdänsäure eintreten und damit eine Verunreinigung des Molybdat-Niederschlages stattfinden kann.

[5]) Hanamann: *Ch.-Z.* **19** (1895), 553; Neumann: *Z. anal. Ch.* **37** (1898), 307; F. Warsage: *Bull. Assoc. belge des chim.* **13** (1899), 343; A. Petermann: *Bull. Stat. agric. de Gembloux* **68** (1900), 12.

[6]) L. cit. S. 148.

nicht sehr lange umrührt, aus kalter Lösung in Form rundlicher Körner aus, welche sich nur schwer absetzen und Neigung haben, durch die Filterporen zu gehen, während es sich aus heissen Lösungen in gut ausgebildeten Krystallen (Octaëder, in der Regel rosettenförmig gruppirt), welche sich schnell zu Boden setzen und leicht filtrirbar sind, ausscheidet.

Zum Auswaschen des Niederschlages bedient man sich jetzt gewöhnlich einer etwa 1 Procent freie Salpetersäure enthaltenden 10procentigen Lösung von Ammoniumnitrat (oder auch Ammoniumchlorid). In manchen Fällen ist es erforderlich, den Niederschlag frei von Säure zu erhalten; man wendet dann eine kalte, neutrale 5- bis 10procentige Lösung von Ammonium-Nitrat oder -Chlorid an; es ist zu beachten, dass die typischen 2 Moleküle Salpetersäure, bez. Salzsäure, welche in dem Ammoniumphosphomolybdate enthalten sind, durch 2 Moleküle der betreffenden Ammoniumsalze ersetzt werden[1]).

Auch eiskaltes Wasser (aber nicht Wasser von gewöhnlicher Zimmertemperatur) kann zum Auswaschen benutzt werden, besonders wenn man sich einer Saugpumpe bedient.

Alkohol und Aether wirken nur in sehr geringem Maasse lösend auf das Ammoniumphosphomolybdat; es mag aber dahin gestellt bleiben, ob es räthlich ist, es mit diesen Reagentien oder einem Gemische beider vollständig auszuwaschen.

1832. Ausführung der Fällung. Die Fällung wird gewöhnlich in der Art ausgeführt, dass man zu der salpetersauren Phosphatlösung — nachdem man einen etwaigen sehr grossen Säureüberschuss durch Ammoniak abgestumpft hat — so viel Ammoniumnitrat setzt, dass sie nach der Fällung etwa 100—150 gr dieses Salzes in einem Liter enthält, dann auf 50—60° C. erhitzt und unter Umrühren so viel Molybdänflüssigkeit zusetzt, dass auf 0,1 gr P_2O_5 etwa 6 gr MoO_3 kommen[2]). Nachdem man nochmals tüchtig durchgerührt hat, lässt man absitzen und geht dann zum Abfiltriren und zur weiteren Behandlung des Niederschlages über.

War das Phosphat in Salzsäure oder in Schwefelsäure gelöst, so giebt man in die Flüssigkeit erst Ammoniak in geringem Ueberschuss, so dass bei Anwesenheit von anderen als Alkali-Metallen soeben ein Niederschlag entsteht, und säuert mit Salpetersäure an; die Flüssigkeit muss vollkommen klar sein[3]). Jetzt fährt man, wie oben angegeben ist, zunächst mit dem Zusatze von Ammoniumnitrat beginnend, fort.

Zur Bereitung der Molybdänflüssigkeit giebt es eine grosse Anzahl

[1]) Hundeshagen: l. cit. S. 161.

[2]) Theoretisch sind nur 2,47 gr erforderlich.

[3]) In Gegenwart von Mangan bleibt leicht eine Trübung dauernd bestehen; man bringt sie durch vorsichtigen Zusatz eines Reductionsmittels, etwa eines Alkalisulfites, zum Verschwinden.

von Vorschriften. Gewöhnlich bildet das käufliche krystallisirte Ammoniummolybdat $Am_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$ das Ausgangsmaterial; es pflegt reiner zu sein als das Molybdänsäure-Anhydrid[1]); aber auch letzteres wird öfter benutzt. Wir wollen einige dieser Vorschriften anführen.

Nach P. Wagner[2]). a. 150 gr Ammoniummolybdat werden in einer Literflasche in Wasser gelöst; nach Zusatz von 400 gr Ammoniumnitrat wird die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt und in 1 Liter Salpetersäure (1,19 sp. G.) unter Umschwenken gegossen[3]).

b. 125 gr käufliches Molybdänsäure-Anhydrid werden in einem Literkolben mit Wasser übergossen und durch Zusatz von 300 cc 8procentigen Ammoniaks in Lösung gebracht; nach Zusatz von 400 gr Ammoniumnitrat wird auf 1 Liter aufgefüllt und diese Flüssigkeit in 1 Liter Salpetersäure (1,19 sp. G.) gegossen.

In beiden Fällen lässt man die Flüssigkeit 24 Stunden bei 35° stehen und giesst von einem entstandenen Niederschlage ab.

Für die landwirthschaftlichen Stationen von Belgien, Holland und Luxemburg ist folgende Darstellung conventionell: 150 gr Ammoniummolybdat werden in 1 Liter Wasser gelöst und diese Lösung in 1 Liter Salpetersäure (1,2 sp. G.) gegossen.

De Koninck stellt eine viel concentrirtere Reagensflüssigkeit her, indem er 100 gr Molybdat in 660 cc Wasser löst und die Lösung in 300 cc Salpetersäure (1,2 sp. G.) giesst.

Alle diese Molybdänflüssigkeiten, und auch noch weniger concentrirte als die nach Wagner's Vorschrift bereiteten, scheiden beim Erwärmen einen grossen Theil ihrer Molybdänsäure wieder aus; es ist also die Gefahr nicht ausgeschlossen, dass das in der beschriebenen Weise gefällte Ammoniumphosphomolybdat durch Molybdänsäure verunreinigt wird. Meineke[4]) hat stets beobachtet, dass durch $1^1/_2$stündiges Erwärmen auf 90° C. so viel Molybdänsäure gefällt wird, dass schliesslich eine Flüssigkeit mit nur etwa 35 gr MoO_3 im Liter resultirt, und giebt deshalb vor allen anderen der folgenden Bereitung den Vorzug: 86 gr Ammoniummolybdat werden in 175 cc Ammoniak (0,91 sp. G.) und 825 cc Wasser gelöst; die Lösung wird in 1 Liter Salpetersäure (1,2 sp. G.) gegossen; nach $^3/_4$stündigem Erwärmen auf einem Wasserbade bei 90° C. wird die in nur ganz geringer Menge abgeschiedene Molybdänsäure durch Filtration entfernt. Die so erhaltene Flüssigkeit

[1]) Das käufliche Präparat, ein weisses oder schwach gelbliches Pulver, enthält ca. 85 % Anhydrid und ca. 15 % Ammonium- oder Natriumnitrat oder Natriumsulfat und Feuchtigkeit (Krauch: *Die Prüfung d. chemischen Reagentien*, 3. Aufl. (1896), S. 246).

[2]) *Ch.-Z.* **19** (1895), 1420.

[3]) Wenn man umgekehrt die Salpetersäure in die Molybdatlösung giesst, so findet eine bedeutende Abscheidung von Molybdänsäure statt, welche sich nicht wieder löst.

[4]) Nicht veröffentlichte, mit K. Schroeder ausgeführte Versuche. (Meineke.)

enthält im Liter nach vielfach ausgeführten Analysen nahezu 35 gr MoO_3 und bleibt dauernd klar.

Jüptner von Jonstorff[1]) beobachtete, dass Weinsäure die Zersetzung der Molybdänflüssigkeit bez. die Ausscheidung von Molybdänsäure aus derselben beim Erwärmen hindert. Eine nach Fresenius bereitete Lösung, welche ziemlich identisch mit den oben angegebenen, nach Wagner bereiteten Lösungen ist, trübte sich, für sich erwärmt, schon bei 30° C. und gab bei 60° einen ziemlich starken Niederschlag, blieb aber selbst bei 80° vollkommen klar, nachdem ihr Weinsäure im Verhältnisse von 6 gr auf 100 cc zugesetzt war. Aehnliches beobachtete Woy[2]), als er Citronensäure statt der Weinsäure benutzte. Wir werden auf die Verwendungen solcher Lösungen noch zurückkommen.

Um der Gefahr einer Verunreinigung des Ammoniumphosphomolybdates durch Ausscheidung von Molybdänsäure aus der heissen Flüssigkeit vorzubeugen, hat Hanamann und später Neumann kalte Fällung angewandt; dieses Verfahren erfordert ein langes Umrühren und lässt sich praktisch kaum anders als mit Anwendung von Rührapparaten, welche nicht immer zur Verfügung stehen, ausführen. Wir haben bereits im vorigen Paragraphen auf diese Art der Fällung hingewiesen.

Woy hält die beschriebene, gewöhnliche Fällungsweise für unrationell und beschränkt die Menge der anzuwendenden Salpetersäure und Molybdänsäure auf einen das Erforderliche wenig überschreitenden Ueberschuss. Als Fällungsreagens benutzt er nicht eine nach der einen oder der anderen angegebenen Vorschrift bereitete salpetersaure Molybdänflüssigkeit, sondern unmittelbar eine 3procentige oder, in Gegenwart von Citronensäure, eine 6procentige wässrige Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat ($Am_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$), welche er in die heisse Phosphatlösung unter Umrühren in dünnem Strahle aus einem Scheidetrichter einfliessen lässt.

1833. Einfluss fremder, anorganischer Stoffe auf die Fällung. Grosse Mengen von Eisen beeinflussen die Fällung dadurch, dass einerseits zur schnellen Abscheidung des Niederschlages eine höhere Temperatur als bei Abwesenheit von Eisen erforderlich ist, und dass andererseits, wenn nicht genügende Mengen von Salpetersäure zugegen sind, der Niederschlag Eisen mit sich reisst. Durch letztere Verunreinigung wird er mehr oder weniger intensiv orange gefärbt. Ist die mitgerissene Menge Eisen nicht sehr gross, so dass die hell-citronengelbe Farbe des Niederschlages kaum beeinflusst erscheint, so kann das von Woy[3]) angegebene Verfahren, ihn in heissem Ammoniak zu lösen und durch Zusatz von Salpetersäure und Molybdänsäure wieder hervorzurufen, ein richtiges Resultat geben; unsicher bleibt

[1]) L. cit. S. 153.
[2]) L. cit. S. 470.
[3]) L. cit. S. 442 u. 470.

aber auch dieses Verfahren, wenn das mitgerissene Eisen den Niederschlag merklich dunkler färbt[1]).

Nach Meineke[2]) sollten bei der Analyse von Eisen und von Eisenerzen in 100 cc der zu fällenden Flüssigkeit etwa 25 cc Salpetersäure (1,4 sp. G.) enthalten sein, wenn man auf Bildung eines eisenfreien Niederschlages rechnen will. Dem entsprechend ist eine grössere Menge Molybdänsäure, als bei Abwesenheit von Eisen, erforderlich. Die Fällung bewirkt man in der Art, dass man die zu fällende Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, Molybdänflüssigkeit in grossem Ueberschuss zusetzt, tüchtig umrührt, aber, um einer Ausscheidung von Molybdänsäure vorzubeugen, das Erhitzen nicht fortsetzt.

Jüptner von Jonstorff[3]) hält ganz besonders bei der Bestimmung des Phosphors in eisenreicher Substanz die Anwendung einer 6 % Weinsäure enthaltenden Molybdänflüssigkeit (siehe § 1832) für vortheilhaft. Woy erhält nach seinem Verfahren bei der Fällung der Phosphorsäure aus citrathaltigen Lösungen, welche in Rücksicht auf die Anwesenheit von Eisen wohl als gleichwerthig anzusehen sind, eisenhaltige Niederschläge. Es scheint demnach, dass auch in Gegenwart dieser organischen Säuren die Menge der anzuwendenden Salpetersäure grösser sein muss, als in Abwesenheit von Eisen.

Die Kieselsäure bildet mit Molybdaten ein ähnliches Doppelsalz wie die Phosphorsäure. Dieses fällt indessen erst nach längerer Zeit und namentlich nach längerem Erwärmen aus. In Ammoniak ist es erheblich schwerer löslich als das Phosphomolybdat. Erhält man daher beim Behandeln des letzteren mit Ammoniak eine nicht schnell klar werdende Flüssigkeit, so ist auf eine Verunreinigung durch Kieselsäure zu schliessen; die Analyse lässt sich in diesem Falle nur schwer verificiren. Nach Isbert und Stutzer[4]) lässt sich das Silicomolybdat von dem Phosphomolybdat durch Auswaschen des unreinen Niederschlages mit eiskaltem Wasser, in welchem jenes sehr leicht löslich, dieses aber fast unlöslich ist, entfernen.

Am sichersten wird man stets verfahren, wenn man die Kieselsäure vor der Fällung durch Eindampfen der zu untersuchenden sauren Lösung vollständig abscheidet.

Erst vor wenigen Jahren ist darauf aufmerksam gemacht[5]), dass auch die Titansäure einen schädlichen Einfluss auf die Abscheidung der Phosphorsäure hat. Einerseits hält die Titansäure, wenn man sie durch Eindampfen der Lösung unlöslich gemacht hat, Phosphorsäure zurück, anderer-

[1]) Vielleicht würde etwas Wein- oder Citronensäure nützen?

[2]) *Rep. anal. Ch.* **6** (1886), 304.

[3]) L. cit. S. 153.

[4]) *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 583.

[5]) J. Pattinson und H. S. Pattinson (nach *Ch. Centrbl.* **66** (1895), II, 252): *J. Soc. of chem. Ind.* **14** (1895), 443.

seits hindern schon geringe Mengen gelöster Titansäure die vollständige Fällung des Ammoniumphosphomolybdates.

Um die unlöslich gewordene Phosphorsäure zu bestimmen, soll man den Rückstand zur Vertreibung der Kieselsäure mit Flusssäure behandeln, den nunmehr verbleibenden Rückstand mit Natriumcarbonat schmelzen und die Schmelze mit Wasser ausziehen, wobei die Titansäure als saures Natriumtitanat ungelöst bleibt, die Phosphorsäure aber vollständig in Lösung geht.

Was den die Fällung des Phosphomolybdates hindernden Einfluss der Titansäure betrifft, so bedarf es noch näherer Untersuchung, ob er nicht durch geeignete Aenderung der Fällungsbedingungen, namentlich der zuzusetzenden Mengen von Salpetersäure und von Molybdänsäure, zu heben ist. J. und H. S. Pattinson schlagen vor, die Titansäure in folgender Weise zu entfernen: Sie reduciren alles in der Lösung enthaltene Ferrieisen zum Ferrozustande, setzen etwas Alaun hinzu und fällen durch Ammoniak; den Niederschlag, welcher Aluminiumphosphat, Aluminiumhydroxyd und Titansäure enthält, schmelzen sie mit Natriumcarbonat und von der Schmelze ziehen sie mit Wasser nur Natriumphosphat aus.

Wenn sich das neuerdings von P. H. Walker vorgeschlagene Verfahren der Scheidung von Eisen und Titan (vergl. § 762a) bewährt, welches darin besteht, dass aus der Sulfatlösung beider Elemente, nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, durch Ammoniak nur das Eisen gefällt wird, lässt sich annehmen, dass unter den gleichen Umständen mit dem Eisen alle Phosphorsäure gefällt wird, während die Titansäure in Lösung bleibt.

Die Arsensäure bildet ein dem Phosphomolybdate analoges Doppelmolybdat. Sie muss also aus der zu untersuchenden Phosphatlösung entfernt werden, was durch verschiedene Mittel geschehen kann, unter welchen wir die Fällung durch Schwefelwasserstoff, die Reduction zu arseniger Säure und das Austreiben in Form von Arsenochlorid erwähnen wollen.

1834. Das Ammoniumphosphomolybdat lässt sich in verschiedener Weise zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzen:

1. Direct, indem man es durch Erhitzen bei geeignet hoher Temperatur in eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung überführt und diese wägt (§§ 1835 und 1835a), oder indem das scheinbare Volumen des Niederschlages gemessen wird (§ 1836).

2. Durch Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Magnesiummixtur (§ 1837).

3. Durch titrimetrische Bestimmung eines seiner Bestandtheile, aus dessen Gewicht das Gewicht der zu bestimmenden Phosphorsäure berechnet werden kann (§§ 1851 bis 1853). In ähnlicher Weise kann man den Niederschlag zu gasometrischen (§ 1855) und auch zu colorimetrischen Verfahren (§ 1856) benutzen.

Wir haben uns zunächst mit den auf directer Benutzung des Ammoniumphosphomolybdates beruhenden Verfahren zu beschäftigen.

1835. A. **Das Finkener'sche Verfahren**[1]). Der Niederschlag wird mit einer schwach angesäuerten 10procentigen Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen, auf einem tarirten Asbestfilter, am besten in einem Gooch'schen Tiegel, gesammelt, erst mässig und schliesslich sehr vorsichtig bei 160 bis 180° getrocknet[2]), bis keine von Ammoniumnitrat herrührenden Dämpfe mehr entweichen. Das Product hat die der Formel $(NH_4)_3PO_4$, 12 MoO_3 entsprechende Zusammensetzung, welcher ein Gehalt von 3,78% P_2O_5 entspricht, und wird gewogen.

Statt ein tarirtes Filter anzuwenden, kann man auch durch Auflösen (§ 140) verfahren: Man entfernt den getrockneten Niederschlag möglichst vollständig vom Filter und stellt ihn vorläufig bei Seite; den am Filter haften gebliebenen Rest löst man in etwas Ammoniak, fängt die Lösung in einem tarirten Tiegel od. dergl. auf und dampft sie zur Trockne; nun fügt man die bei Seite gestellte Hauptmenge des Niederschlages hinzu, erhitzt das Ganze auf 180° und wägt.

Hehner[3]) hat ein ähnliches, aber weit complicirteres Verfahren zur Bestimmung kleiner Phosphorsäuremengen in Wässern angewandt.

1835a. B. **Das Meineke'sche Verfahren**[4]). Der Niederschlag wird auf einem Papierfilter gesammelt, zunächst, wie beim vorigen Verfahren, mit einer schwach salpetersauren Lösung von Ammoniumnitrat und schliesslich ein- oder zweimal mit starkem Alkohol oder mit Aetheralkohol ausgewaschen, und, ohne dass er weiter getrocknet wird, in einem tarirten, möglichst weiten Porzellan- oder Platingefässe über einem Brenner mit ausgebreiteter Heizfläche, z. B. über einem Bunsenbrenner mit Pilzaufsatz (Fig. 9, Bd. I, S. 12), allmählich so weit erhitzt, dass beim Tageslichte ein Glühen des Gefässes nicht oder nur ganz schwach bemerkbar ist. Hat der ganze Niederschlag eine bläulichschwarze Farbe angenommen, so hat er eine Zusammensetzung, welche dem Phosphomolybdänsäure-Anhydrid P_2O_5, 24 MoO_3 mit 3,945% P_2O_5 entspricht[5]), und kann gewogen werden.

---

[1]) Finkener: *B.* **11** (1878), 1638; *Z. anal. Ch.* **21** (1882), 566; Hundeshagen: l. cit. S. 141 u. 169.

[2]) Villiers und Borg trocknen den Niederschlag, der natürlich nicht mit Ammoniumnitrat, sondern mit schwacher Salpetersäure oder mit Alkohol ausgewaschen sein muss, bei nur 100° C. (*C. r.* **116** (1893), 989).

[3]) Siehe *Z. anal. Ch.* **20** (1881), 292.

[4]) Meineke: *Rep. anal. Ch.* **5** (1885), 153; *Ch.-Z.* **20** (1896), 108; Woy: *Ch.-Z.* **21** (1897), 441 u. 469; H. C. Sherman und H. St. John Hyde: *J. Am. ch. Soc.* **22** (1900), 652; A. Seyda: *Ch.-Z.* **25** (1901), 759.

[5]) Meineke glaubte auf Grund seiner ersten Untersuchungen die Zusammensetzung des geglühten Productes durch die Formel P_2O_5, $Mo_{24}O_{68}$, mit 4,019% P_2O_5 ausdrücken zu müssen. Später wiederholte Untersuchungen, welchen besonders reine Phosphatlösungen zu Grunde gelegt wurden, ergaben als mittleren Gehalt 3,949% P_2O_5; das Phosphomolybdänsäure-Anhydrid enthält 3,945% P_2O_5. De Koninck (nicht

Das erwähnte Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol etc. hat nur den Zweck, ein sofortiges Glühen des Niederschlages, ohne ihn vorher zu trocknen, möglich zu machen; in der That hat man bei Anwendung dieses Hülfsmittels ein Spritzen des noch feuchten Niederschlages nicht zu befürchten. Sieht man von seiner Anwendung ab, so muss der Niederschlag vorgetrocknet werden.

Sehr empfohlen wird[1]), den Niederschlag in einem Gooch'schen Tiegel zu sammeln und zu glühen.

1836. C. **Durch Messung des vom Niederschlage eingenommenen (scheinbaren) Volumens**[2]) (siehe § 74). Dieses von Eggertz im Jahre 1860 vorgeschlagene Verfahren ist in neuerer Zeit von mehreren Autoren wieder aufgenommen, um kleine Mengen von Phosphor im Stahl zu bestimmen. Nachdem sich der Niederschlag gebildet hat, spült man ihn mit möglichst wenig Flüssigkeit in eine Messröhre über, welche aus einem weiten birnenförmigen oder cylindrischen Theile besteht, welcher unten in eine graduirte Röhre ausläuft (Fig. 231). Der Raum zwischen je 2 Theilstrichen entspricht 5 Cubikmillimetern.

Fig. 231.

Man führt in der Regel mehrere Bestimmungen gleichzeitig aus; nachdem alle Röhren beschickt sind, stellt man sie in eine für den besonderen Zweck construirte Centrifuge; unter dem Einflusse der Centrifugalkraft sammeln sich die Niederschläge in dem graduirten Theile, in welchem das von jedem von ihnen eingenommene Volumen abgelesen wird.

Man erhält nach diesem Verfahren befriedigende Resultate nur dann, wenn man immer unter genau gleichen Bedingungen arbeitet, weil anderen Falles das scheinbare Volumen des Niederschlages ein anderes wird.

Unter den gleichen Bedingungen ermittelt man experimentell das Verhältniss zwischen dem von dem Niederschlage eingenommenen

---

veröffentlichter Versuch) beobachtete, dass beim Erhitzen des trocknen gelben Niederschlages, bis das Product blauschwarz gefärbt war, ein von Wasser nicht absorbirbares Gas auftrat, vermuthlich Stickstoff. Wenn derselbe, wie als wahrscheinlich anzunehmen, dem Ammoniak des ursprünglichen Niederschlages entstammt, müsste dieses reducirend auf Molybdänsäure gewirkt haben. Das so entstehende Molybdänoxyd soll jedoch nach Meineke beim Erhitzen an der Luft wieder in Molybdänsäure umgewandelt werden. Bei einem Versuche wurde gefunden, dass Permanganat an das blauschwarze Glühproduct eine sehr geringe Menge (0,18 %) Sauerstoff abgab, was ungefähr nur $^1/_3$ Atom O entspricht.

[1]) Woy: *Ch.-Z.* **21** (1897), 442.

[2]) Eggertz: *J. prakt. Ch.* **79** (1860), 496; Wedding: *St. u. E.* **7** (1887), 118; Ukena: das. 407; Bormann: *Z. angew. Ch.* **1889**, 638; von Reis: *St. u. E.* **9** (1889), 1025 u. **10** (1890), 1059; Götz: *Z. angew. Ch.* **1889**, 1638; Reinhardt: *Ch.-Z.* **15** (1891), 410; Jüptner von Jonstorff: *Oest. Z. f. B.- u. H.-W.* **43** (1895), 203. — Das Verfahren gehört zwar nicht zu den Wägungsverfahren; wir glaubten aber doch, es an dieser Stelle einfügen zu dürfen, ohne für dasselbe eine neue Kategorie zu schaffen.

Raume und seinem Gewichte, indem man den Versuch mit einer Substanz (Stahl) ausführt, deren Gehalt an Phosphor nach einer anderen Methode genau bestimmt worden ist.

Wir erinnern bei dieser Gelegenheit an das in § 282 beschriebene specielle Verfahren, ohne, aus dem an der citirten Stelle angegebenen Grunde, näher darauf einzugehen.

1837. II. **Durch Magnesiummixtur**[1]). Dieses Verfahren beruht auf der umgekehrten Anwendung der zur Bestimmung des Magnesiums benutzten Reaction (siehe § 416). Direct ist es nur auf solche Substanzen anwendbar, deren Lösungen durch überschüssiges Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht getrübt werden.

Das Verfahren der Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänflüssigkeit kann, wie wir bereits bemerkt haben, als Zwischenoperation für die Fällung durch Magnesiummixtur benutzt werden, weil der Niederschlag in Ammoniak leicht löslich ist und das gelöste Ammoniummolybdat durch Magnesiummixtur entweder nicht gefällt wird, oder die eventuell mitgefällte Molybdänsäure durch Glühen verflüchtigt werden kann.

In manchen Fällen, namentlich bei der Analyse von Calciumphosphaten, welche verhältnissmässig nur geringe Mengen Eisen und Aluminium enthalten, ist die Fällung mittels Magnesiummixtur auch ohne vorhergegangene Fällung mittels Molybdänlösung anwendbar, wenn man der zu untersuchenden Lösung Ammoniumcitrat zusetzt; in Gegenwart dieses Salzes werden Calcium-, Eisen- und Aluminiumphosphate auf Zusatz von Ammoniak nicht gefällt.

Das Verfahren besteht in Fällung durch Magnesiummixtur und Ammoniak, Sammeln des Niederschlages und Ueberführung desselben durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat, welches gewogen wird.

In Rücksicht auf die Löslichkeit des Niederschlages bewirkt man die Fällung in nicht zu verdünnter Lösung und sorgt dafür, dass die Flüssigkeit nach der Fällung $2^1/_2$—3% freies Ammoniak enthält. Zum Auswaschen des Niederschlages benutzt man eine $2^1/_2$- bis 3procentige Ammoniakflüssigkeit, deren Verbrauch man möglichst zu beschränken sucht; jedenfalls soll man das Auswaschen nicht länger fortsetzen als nöthig ist, d. h. nur so lange, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit nach Ansäuern mit Salpetersäure keine Reaction mit Silbernitrat oder Baryumchlorid, je nachdem ob Chloride oder Sulfate vorherrschend waren, geben.

[1]) Kubel: *Z. anal. Ch.* **8** (1869), 125; Kissel: das. 164; Brunner: das. **11** (1872), 30; Abesser, Jani und Maercker: das. **12** (1873), 239; *Rep. anal. Ch.* **2** (1882), 42; Peitzsch, Rohn und P. Wagner: *Z. anal. Ch.* **19** (1880), 444; H. Neubauer: *Z. anorg. Ch.* **2** (1892), 45, **4** (1893), 251 und **10** (1895), 60; F. Glaser: *Z. angew. Ch.* **1894**, 543; Meineke: *Ch.-Z.* **20** (1896), 110. F. A. Gooch und Martha Austin (*Z. anorg. Ch.* **20** (1899), 121) sind hinsichtlich der Zusammensetzung des Niederschlages zu ähnlichen Resultaten wie H. Neubauer gekommen; sie scheinen jedoch dessen Arbeiten nicht zu kennen.

Eine grosse Schwierigkeit der Ausführung des Verfahrens liegt in der Gewinnung eines Niederschlages, welcher genau der Formel $NH_4 Mg PO_4$[1]) entspricht.

Der Neigung des Niederschlages, Magnesiumsalze, namentlich Sulfat, mitzureissen, begegnet man dadurch, dass man zur Bereitung der Magnesiummixtur ausschliesslich das Chlorid verwendet und das Reagens tropfenweise unter beständigem Umrühren zusetzt.

Es ist ferner nicht belanglos für die Zusammensetzung des Niederschlages, ob man die Magnesiummixtur direct in die stark ammoniakalische Lösung eintropfen lässt (Peitzsch, Rohn und Wagner)[2]), oder ob man erst das in dieser etwa vorhandene Ammoniak[3]) abstumpft, dann das Reagens und schliesslich wieder so viel Ammoniak zusetzt, als erforderlich ist, um den Niederschlag unlöslich zu machen (Abesser, Jani und Maercker)[4]).

Wie Neubauer[5]) nachgewiesen hat, kann unter gewissen Umständen ein Theil der Phosphorsäure als $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$, und wieder unter anderen Umständen als Trimagnesiumphosphat $Mg_3(PO_4)_2$ gefällt werden (vergl. Bestimmung des Magnesiums § 416).

Im ersten Falle erhält man durch schwaches Glühen Metaphosphat:

$$(NH_4)_4Mg(PO_4)_2 = Mg(PO_3)_2 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O;$$

bei stärkerem Glühen wird dann auch das Metaphosphat unter Verflüchtigung von Phosphorsäure-Anhydrid zersetzt:

$$2\,Mg(PO_3)_2 = Mg_2P_2O_7 + P_2O_5.$$

In beiden Fällen ist das Resultat falsch.

Das Phosphat $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$ entsteht, wenn die Fällung in Gegenwart reichlicher Mengen von Ammoniumsalzen, aber ohne dass Magnesiumsalz im Ueberschusse vorhanden ist, geschieht.

Bei der Modification von Peitzsch, Rohn und Wagner (siehe oben) wird jeder Tropfen Magnesiummixtur, welcher in die stark ammoniakalische Lösung des Ammoniumphosphomolybdates fällt, sofort von der Phosphorsäure des anwesenden Phosphates beansprucht; der Niederschlag bildet sich also, ohne dass ein Ueberschuss von Magnesiumsalz vorhanden ist. Mit jedem Tropfen des Reagens wird aber auch die Menge der Ammoniumsalze vermehrt. Es sind also die Bedingungen vorhanden, unter welchen sich $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$ bilden kann. Ist nur wenig Phosphorsäure zu fällen, so bildet sich dieses Phosphat in nur geringer Menge, und der entstehende

---

[1]) Oder richtiger ausgedrückt $NH_4MgPO_4, 6\,H_2O$.

[2]) L. cit.

[3]) Verwendet man den Molybdat-Niederschlag (siehe § 1834, Nr. 2) zur Fällung durch Magnesiummixtur, so geschieht das, nachdem man ihn in Ammoniak gelöst hat; die Lösung enthält dann stets viel freies Ammoniak. Wir haben bei unseren Erörterungen vorzugsweise diesen Fall im Auge, weil er in der Praxis besonders oft eintritt.

[4]) L. cit.

[5]) L. cit

Fehler kann in der Regel vernachlässigt werden. Dagegen steigt die Menge des entstehenden Phosphates unverhältnissmässig stark, wenn viel Phosphorsäure zu fällen ist. Dann kann der durch starkes Glühen des Niederschlages bis zur Gewichtsconstanz, d. h. bis alles Metaphosphat unter Verflüchtigung von Phosphorsäure-Anhydrid in Pyrophosphat übergeführt ist, entstehende Fehler sehr bedeutend werden.

Bei durchaus gleichmässigem Arbeiten ist es wohl denkbar, dass der entstehende Fehler für jede Phosphormenge stets der gleiche ist und dass er sich mit Hülfe einer Correctionstabelle ausgleichen lässt. Eine solche Tabelle, wie sie Neubauer in der That aufgestellt hat, wird aber immer nur einen subjectiven Werth haben.

Da sich das Metaphosphat erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt, kann man auch in folgender Weise verfahren: Zunächst glüht man den Niederschlag mässig stark über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner und wägt das so erhaltene Gemisch von Pyrophosphat und Metaphosphat; nun glüht man sehr stark und so lange über dem Gebläse, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert. Die Differenz zwischen beiden Gewichten ist offenbar gleich dem Gewicht des verflüchtigten P_2O_5. Da das zuletzt erhaltene Product nur Pyrophosphat ist, so lässt sich aus seinem Gewichte die Menge des in ihm enthaltenen P_2O_5 berechnen, und deren Gewicht, zuzüglich desjenigen des verflüchtigten P_2O_5, giebt das gesuchte Gesammtgewicht von P_2O_5.

Das Trimagnesiumphosphat $Mg_3(PO_4)_2$ wird gebildet, wenn die Fällung in Gegenwart eines Ueberschusses von Magnesiumsalz stattfindet. Das ist zum Theil der Fall, wenn man nach der Modification von Abesser, Jani und Maercker das vorhandene Ammoniak abstumpft. Versetzt man zu diesem Zwecke die ammoniakalische Lösung des Ammoniumphosphomolybdat-Niederschlages so lange mit Salzsäure, bis der sich wieder bildende gelbe Niederschlag nur schwierig verschwindet, so reagirt die Flüssigkeit oft bereits sauer und es bedarf einer ziemlich grossen Menge der ammoniakalischen Magnesiummixtur, bis sich das Ammonium-Magnesium-Phosphat auszuscheiden beginnt. Unter diesen Umständen ist daher die Bedingung zur Bildung des Phosphates $Mg_3(PO_4)_2$ gegeben.

Es kann aber auch, wenn man das ursprünglich in der Lösung vorhandene Ammoniak nur so weit abstumpft, dass die Flüssigkeit noch deutlich alkalische Reaction zeigt, und wenn die zu fällende Menge Phosphorsäure sehr gross ist, folgender Fall eintreten: Während des ersten Zusatzes einer gewissen Menge der Mixtur entsteht nur langsam ein Niederschlag und zwar offenbar — in Bezug auf die sich in jedem Augenblick umsetzende Phosphat-Menge — in Gegenwart eines Ueberschusses des Reagens; mithin ist Bildung von $Mg_3(PO_4)_2$ möglich. Ist nun die zugegebene Menge der Mixtur verbraucht, so erfolgt die weitere Umsetzung schnell, d. h. jeder folgende Tropfen des Reagens wird so-

gleich von dem noch vorhandenen Phosphat in Anspruch genommen, also ohne dass zu einer Zeit die Mixtur im Ueberschuss bleibt; mithin ist Gelegenheit zur Bildung von $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$ gegeben. Der Niederschlag kann also aus den drei Phosphaten:

$(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$,
NH_4MgPO_4 und
$Mg_3(PO_4)_2$

bestehen. Sind nun das erste und das letzte Phosphat zufällig in dem Verhältnisse von gleichen Molekülen vorhanden, so erhält man durch Glühen ein nur aus Pyrophosphat bestehendes Product:

$$(NH_4)_4Mg(PO_4)_2 + Mg_3(PO_4)_2 = 2\,Mg_2P_2O_7 + 4\,NH_3 + 2H_2O.$$

Herrscht dagegen das erste Phosphat vor, so wird, bei starkem Glühen bis zur Gewichtsconstanz, P_2O_5 verflüchtigt und das Resultat fällt zu niedrig aus; und umgekehrt wird es zu hoch, wenn das Trimagnesiumphosphat vorherrscht, weil dieses sich beim Glühen nicht verändert (vergl. § 416). Man würde — wenn das Vorherrschen des Phosphates $(NH_4)_4Mg(PO_4)_2$ aus doppelter Wägung, einmal des schwach, das andere Mal des stark bis zur Gewichtsconstanz geglühten Productes resultirt — durch eine Rechnung, wie wir oben angegeben haben, ein richtiges Resultat erhalten können, wenn nicht bei der in Rede stehenden Modification stets mehr oder weniger grosse Mengen Molybdänsäure mitgefällt würden, welche nur durch sehr starkes Glühen verflüchtigt werden; es würde somit der erste Factor der Berechnung, nämlich das Gewicht des schwach geglühten Niederschlages, nicht ermittelt werden können.

Ist kein Molybdän in der zu fällenden Lösung vorhanden, so würde die letztere Fehlerquelle in Wegfall kommen; man könnte dann die auf der doppelten Wägung beruhende Berechnung ausführen. Es ist aber erforderlich, sich davon zu überzeugen, dass das schliessliche Glühproduct kein Trimagnesiumphosphat enthält, in welchem Falle die Analyse zu verwerfen wäre. Zu dieser Prüfung bedient man sich der Tollens'schen Reaction[1]), welche darin besteht, dass man das Product in Wasser verrührt, ganz neutrales Silbernitrat zutügt und erwärmt: in Gegenwart von Trimagnesiumphosphat nimmt das Product eine gelbliche Färbung an.

Trotz der Erkenntniss der bezeichneten Fehlerquellen wird in der Praxis auf sie oft noch nicht die gebührende Rücksicht genommen.

Mag man die Fällung in einer schwach oder stark ammoniakalischen Phosphatlösung vornehmen, stets verfährt man so, dass man der etwa 100 cc betragenden Flüssigkeit die Magnesiummixtur tropfenweise aus einer Burette oder einem ähnlichen Apparate — in der Secunde 1—2 Tropfen — unter beständigem Umrühren zufügt. Dabei trägt man Sorge, dass man mit dem Rührstabe, welchen man praktisch mit einer Gummikappe versieht, die Wände des Gefässes nicht berührt; denn wird

[1]) B. Tollens: *J. Landw.* **30** (1882), 48.

das Glas durch den Rührstab leicht geritzt, so setzt sich der Niederschlag sehr fest haftend an. In agriculturchemischen Laboratorien bedient man sich besonders der mechanischen Rühr- und Tröpfel-Vorrichtungen, durch welche gleichzeitig eine grosse Anzahl von Fällungen ausgeführt werden kann.

Wie schon oben bemerkt, soll der Gehalt an freiem Ammoniak etwa $2^1/_2$—3% betragen. Bei schwach ammoniakalischen Lösungen (also bei dem oben erwähnten Verfahren von Abesser, Jani und Maercker) ergänzt man das fehlende Ammoniak nach der Fällung. Der Niederschlag wird mit $2^1/_2$—3%igem Ammoniak (1 Vol. Ammoniak 0,96 sp. G. auf 3 Vol. Wasser, oder 1 Vol. Ammoniak 0,92 sp. G. auf 6 Vol. Wasser) ausgewaschen.

Der Niederschlag kann geglüht werden, nachdem man das Filter für sich verascht hat, oder man kann den noch etwas feuchten Niederschlag mit dem Filter in den Glühtiegel bringen. In dem einen wie dem anderen Falle hält das Glühproduct hartnäckig Kohle zurück[1]). Nach Neubauer gelingt es viel leichter, ein rein weisses Pyrophosphat zu erhalten, wenn man vor der Fällung Ammoniumsulfat (etwa 5 gr) zu der Flüssigkeit setzt. De Koninck hat für diese Thatsachen die schon in Band I, S. 416 erwähnte Erklärung vorgeschlagen.

Hinsichtlich der Anwendung von Ammoniumnitrat sowie anderer Mittel zur Erzielung eines weissen Pyrophosphates verweisen wir auf die Bestimmung des Magnesiums durch Phosphate (§ 416).

Wenn auch der einmal gebildete Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Phosphat durch einen Ueberschuss von Magnesiumsalzen nicht verändert wird, so ist es doch angenehm, annähernd zu wissen, welches Volumen der Magnesiummixtur zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure sicher ausreicht. Eine nach Fresenius'scher Vorschrift bereitete Mixtur (110 gr krystallisirtes Magnesiumchlorid + 140 gr Ammoniumchlorid in 1300 cc Wasser gelöst, die Lösung mit 700 cc Ammoniak [0,96 sp. G.] versetzt, die abgeklärte Flüssigkeit von dem eventuell entstandenen Niederschlage [Verunreinigungen] abfiltrirt) enthält in 1 cc die zur Fällung von 18—19 mgr P_2O_5 erforderliche Menge Magnesium. Auch eine $^1/_1$ normale Magnesiummixtur ist sehr empfehlenswerth.

1838. III. **Durch basisches Uraniacetat (Uranylacetat)**[2]). Die, wenn nöthig, durch Abdampfen neutralisirte Lösung wird mit Ammoniak bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages versetzt,

[1]) Um diesem Uebelstande zu begegnen, wird anstatt der Papierfilter hier die Anwendung der Gooch-Tiegel sehr empfohlen; es kann die Veraschung des Filters (mit Inhalt) mit Vortheil auch in einem Rose-Tiegel vorgenommen werden, durch dessen Deckelöffnung man zuletzt, während des Glühens, kurze Zeit einen Sauerstoffstrom eintreten lässt. Auch Behandeln des Glühproductes mit starker, reiner Wasserstoffsuperoxyd-Lösung soll gute Dienste leisten(?).

[2]) Leconte: *C. r.* **29** (1849), 55; Arendt und Knop: *J. prakt. Ch.* **69** (1856), 401 u. 415; Kissel: *Z. anal. Ch.* **8** (1869), 167.

welchen man durch Essigsäure wieder löst; nun fügt man Ammoniumacetat und dann Uraniacetat hinzu und erhitzt zum Kochen.

Der gelatinöse Niederschlag wird mit einer siedend heissen, sehr verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat durch Decantiren ausgewaschen, auf ein Filter gebracht und vorsichtig geglüht, so dass eine Reduction möglichst vermieden wird; ist eine solche dennoch eingetreten, was man an der grünlichen Farbe des Productes erkennt, so hebt man sie durch Behandeln desselben mit Salpetersäure wieder auf. Das erhaltene Uranipyrophosphat $(UO_2)_2P_2O_7$ wird gewogen.

1839. IV. **Durch Ferriacetat**[1]). Man setzt zu der Phosphatlösung eine bekannte Menge eines Ferrisalzes, z. B. Ferrichlorid, basificirt mit Ammoniumcarbonat und fällt durch Ammoniumacetat (§ 576).

Der auf einem Filter gesammelte und mit siedendem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen. Das Product enthält die Elemente des dem angewandten Ferrichloride entsprechenden Ferrioxydes und des zu bestimmenden Phosphorsäure-Anhydrides; das Gewicht des letzteren erfährt man aus der Differenz.

Eine zu grosse Menge Eisensalz ist zu vermeiden; sie ist ausreichend, wenn der Niederschlag bräunlich ist (siehe § 428).

Aus leicht erkennbaren Gründen ist es durchaus erforderlich, dass man genau weiss, wie gross das Gewicht des geglühten Niederschlages ist, welchen das zugesetzte Ferrisalz für sich giebt. Es genügt nicht, seinen Eisengehalt titrimetrisch zu bestimmen, weil es leicht sonstige Stoffe enthalten kann, welche durch Acetat gefällt werden, aber auf die titrimetrische Bestimmung des Eisens ohne Einfluss sind. Man geht daher immer sicherer, wenn man gewichtsanalytisch die Menge geglühten Niederschlages bestimmt, welche man durch eine unter den gleichen Umständen wie bei der Analyse ausgeführte Fällung erhält. Bei Prüfung des Ferrisalzes ist auch noch darauf zu achten, dass es zur Zeit seiner Anwendung frei von Ferrosalz ist (vergl. § 569, Nr. 9).

Im Allgemeinen wird man das Ferrisalz nicht in fester Form, sondern in gelöstem Zustande anwenden. Ueber die Bereitung solcher Lösungen vergleiche § 584. In Gegenwart von Aluminium und natürlich auch von Eisen ist das Verfahren unbrauchbar.

1840. V. **Durch Magnesiumoxyd**[2]). Dieses nur auf Alkaliphosphate oder auf Phosphorsäure selbst anwendbare Verfahren ist dem vorigen analog; es besteht darin, dass man die Substanz in Gegenwart von Ammoniumchlorid mit einer bekannten Menge Magnesiumoxyd abdampft, zur Zersetzung des gebildeten Magnesiumchlorides mit Mercurioxyd glüht (siehe § 420), den Rückstand mit Wasser auszieht und das Gewicht des unlöslich

---

[1]) A. Müller: *J. prakt. Ch.* **47** (1849), 341; siehe auch Weeren: *J. prakt. Ch.* **67** (1856), 8, und Latschinow: *Z. anal. Ch.* **7** (1868), 213.

[2]) Schulze: *J. prakt. Ch.* **63** (1854), 440.

bleibenden Theiles bestimmt. Das Phosphorsäure-Anhydrid erhält man aus der Differenz.

1841. VI. **Durch Bleioxyd.** Die freie Phosphorsäure sowie ihre Ammonium- und Quecksilber-Verbindungen können, wenn sie von feuerbeständigen oder reducirend wirkenden Substanzen und von anderen Säuren, Salpetersäure ausgenommen, frei sind, in der Art bestimmt werden, dass man die Lösung in einem tarirten und vorher mit einer gewissen Menge Bleioxyd beschickten Gefässe erwärmt. Nachdem zur Trockne gedampft ist, glüht man mässig und wägt den Rückstand. Die Gewichtszunahme ist gleich dem Gewichte des Phosphorsäure-Anhydrides.

1842. VII. **Durch Zinn**[1]. Das Phosphat wird in Salpetersäure gelöst und mit einer bekannten Menge möglichst reinen Zinns behandelt. Auf 1 Th. P_2O_5 wendet man etwa 8—10 Th. des Metalles an.

Man verfährt genau wie bei der Bestimmung des Zinns (§ 1135), sammelt den aus Metastanni-Hydrat und -Phosphat bestehenden Niederschlag auf einem Filter, glüht und wägt.

Wenn man kein absolut reines Zinn besitzt, so bestimmt man durch einen Versuch das Verhältniss zwischen dem Zinn und dem Oxyde, welches es liefert. Zieht man von dem, wie oben angegeben ist, erhaltenen Gewichte das Gewicht des Zinnoxydes, welches dem angewandten Metalle entspricht, ab, so erhält man das gesuchte Gewicht des Phosphorsäure-Anhydrides.

Wahrscheinlich könnte man das Zinn durch eine titrirte Lösung von Stannichlorid ersetzen und mit Ammoniumnitrat fällen (siehe § 1151).

Vergleiche hierzu auch die Arbeiten von Schulze, betreffend die Anwendung von Antimoniichlorid[2]).

1843. VIII. **Durch Wismuthnitrat**[3]). Das von Chloriden, Sulfaten und Eisensalzen freie Phosphat wird in einer möglichst beschränkten Menge Salpetersäure gelöst; zu der Lösung setzt man eine nicht zu saure Lösung von Wismuthnitrat (68,5 gr krystallisirtes Wismuthnitrat in 230 cc Salpetersäure [1,2 sp. G.] und auf 1 Liter verdünnt; 1 cc = 0,01 gr P_2O_5). Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit der nöthigen Vorsicht geglüht und gewogen. Er entspricht der Formel $BiPO_4$.

1844. IX. **Durch Quecksilber**[4]). Die von Chloriden, Aluminium und Eisen freie salpetersaure Lösung des Phosphates wird, wenn es erforderlich ist, durch Abdampfen von einem zu grossen Säure-Ueberschusse befreit. Man setzt dann Quecksilber in mässigem Ueberschusse hinzu

[1]) Reynoso: *C. r.* **33** (1851), 385; *Ann. de ch. et de phys.* [3] **34** (1852), 321; Girard: *C. r.* **54** (1862), 468; Reissig: *Ann.* **98** (1856), 339; Janovsky: *Z. anal. Ch.* **11** (1872), 157.

[2]) *Ann.* **109** (1859), 171.

[3]) Chancel: *C. r.* **50** (1860), 416 u. **51** (1860), 883; Birnbaum und Chojnaki: *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 203; Fresenius, Neubauer und Luck: *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 135; A. Adriaansz: *J. prakt. Ch.* **105** (1868), 320.

[4]) H. Rose: *Pogg. Ann.* **76** (1849), 218; Munroe: *B.* **4** (1871), 280.

und verdampft auf dem Wasserbade, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen.

Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen; er enthält, neben dem Ueberschusse von metallischem Quecksilber, basisches Mercuronitrat und Mercurophosphat.

Rose bestimmt das Phosphat in dem Niederschlage durch Glühen mit einem Alkalicarbonate, Aufnehmen mit Wasser und schliesslich Fällen durch Magnesiummixtur (§ 1837), Munroe durch Glühen mit einer gewogenen Menge Cuprioxyd; es unterliegt keinem Zweifel, dass man die Bestimmung auch durch Glühen mit Bleioxyd (§ 1841) oder mit Zinkoxyd oder mit Magnesiumoxyd (§ 1840) ausführen kann.

1845. Andere Verfahren. Als durch sein Princip interessant erwähnen wir das Verfahren von Schloesing[1]). Es besteht darin, dass man das Phosphat mit Siliciumdioxyd in einem Kohlenoxydstrome erhitzt; das Gewicht des reducirten und verflüchtigten Phosphors erhält man durch den Gewichtsverlust; auch kann man den Phosphor von Kupfer- oder von Silbernitrat-Lösung absorbiren lassen und dann bestimmen.

Das Verfahren ist in seiner Ausführung sehr complicirt; es hat keinen Eingang gefunden.

B. Durch Titrimetrie.

1846. I. **Durch Uranylsalze**[2]). Die Ausführung dieses theoretisch sehr einfachen Verfahrens erfordert viel Achtsamkeit und Uebung. Es ist nur auf Lösungen von Phosphaten der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden anwendbar. Enthält die zu analysirende Substanz Eisen oder Aluminium, so sind diese Metalle abzuscheiden.

Da für diese Abscheidung kein Verfahren bekannt ist, durch welches mit den Metallen, wenigstens mit dem Aluminium, nicht auch Phosphorsäure abgeschieden wird, und daher stets eine doppelte Bestimmung erforderlich ist, hat die Titrirung der Phosphorsäure auch bei der Analyse von natürlichen, rohen und aufgeschlossenen Calciumphosphaten die ihr früher beigelegte Bedeutung verloren.

Das Verfahren besteht darin, dass man in die essigsaure Phosphatlösung so lange eine titrirte Lösung von Urani-Acetat oder -Nitrat fliessen lässt, bis gerade alle Phosphorsäure gefällt ist. Als Endreaction dient eine Tüpfelprobe mit gepulvertem Kaliumferrocyanid oder mit einer verdünnten Lösung dieses Salzes; das Uraniphosphat reagirt nicht

[1]) *C. r.* **59** (1864), 384.

[2]) Leconte: l. cit.; Pincus: *J. prakt. Ch.* **76** (1859), 104; Knop: *Ch. Centrbl.* [2] **1** (1856), 737 u. 769; Arendt und Knop: das. [2] **2** (1857), 177; Fresenius, Neubauer und Luck: *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 133; Abesser, Jani und Maercker: das. **12** (1873), 239; Broockmann: *Rep. anal. Ch.* **1** (1881), 212; Haswell: das. **2** (1882), 251.

mit dieser Verbindung, während gelöste Uranisalze durch sie intensiv braun gefärbt werden, indem sich Urani-Ferrocyanid bildet. Diese Färbung tritt also sofort auf, wenn man, nach vollständiger Fällung des Phosphates, titrirte Uranilösung noch in ganz geringem Ueberschuss in die Flüssigkeit einfliessen lässt.

Bereitung der titrirten Lösung. C. Neubauer löst einfach Uraniacetat in Wasser; er wendet 32,5 gr des klinorhombischen Salzes mit 2 Molekülen Krystallwasser oder 34 gr des regulären Salzes (Octaëder) mit 3 Molekülen Krystallwasser auf 1 Liter an, bestimmt dann genau den Titer und verdünnt auf $T_{P_2O_5} = 0{,}005$ gr.

Rheineck[1]) bedient sich des Doppelacetates von Uranyl und Natrium und löst so viel Gramm dieses Salzes auf 1 Liter, dass der Titer dieser Flüssigkeit $T_{P_2O_5} = 0{,}00355$ gr ist.

Die Vorstände der landwirthschaftlichen Versuchsstationen Deutschlands vereinbarten auf einer 1881 in Halle abgehaltenen Versammlung, dass 100 gr Uraninitrat in 2820 cc Wasser zu lösen und dieser Lösung 100 gr Ammoniumacetat zuzusetzen sind.

Nach welcher Vorschrift man auch verfahren mag, immer muss der Titer experimentell bestimmt werden, indem man entweder reines, gut krystallisirtes und nicht verwittertes Dinatriumphosphat (Na_2HPO_4, $12\,H_2O$) oder ein Calciumphosphat, dessen Gehalt an Phosphorsäure-Anhydrid gewichtsanalytisch auf das Genaueste bestimmt worden ist, zu Grunde legt[2]).

Das Verfahren giebt nur dann befriedigende Resultate, wenn man stets sowohl bei der Titerstellung als bei der Ausführung unter möglichst gleichen Bedingungen arbeitet; man benutzt daher zur Titerstellung Calciumphosphat, wenn die titrirte Flüssigkeit bei der Untersuchung von Kalkphosphaten Anwendung finden soll.

Statt direct zu titriren, kann man umgekehrte Titrirung (§ 221) oder auch Zurücktitrirung anwenden. Man hat dann den Vortheil, dass man die Endreaction herannahen sieht, weil die Färbung immer schwächer wird[3]).

[1]) *Dingl.* **200** (1871), 383.

[2]) H. Neubauer empfiehlt als Grundlage für vergleichende Phosphorsäure-Bestimmungen das leicht in reinstem Zustande darzustellende Trisilberphosphat; durch Behandeln des genau gewogenen, dann in verdünnter Salpetersäure gelösten Salzes mit Salzsäure oder mit Natriumchlorid, Abdampfen auf dem Wasserbade und Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser kann man leicht eine genau titrirte Lösung von Phosphorsäure oder von Natriumphosphat erhalten (*Z. anorg. Ch.* **2** (1892), 45). Vergl. auch Meineke: *Ch.-Z.* **20** (1896), 109. Nach Grandeau (*Traité d'anal. des mat. agr.*, 2. Aufl. (1883), S. 281) genügt auch das Ammoniumphosphat $NH_4H_2PO_4$ allen Ansprüchen. Das Salz krystallirt leicht, ist wasserfrei und soll bei 100° getrocknet werden können.

[3]) Ueber weitere Einzelheiten vergl. z. B. Fresenius: *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*, 6. Aufl., I. (1875), 411.

An Stelle des Ferrocyanides zur Tüpfelprobe hat man einen wässrigen Cochenille-Auszug als Indicator empfohlen; er giebt mit den Uranisalzen einen grünen Lack, sobald das Phosphat vollständig gefällt ist[1]).

1847. II. **Durch Silbernitrat**[2]). Dieses Verfahren beruht auf der Fällung der Phosphate als Trisilberphosphat durch eine im Ueberschuss bemessene Menge von Silbernitrat und Titrirung dieses Ueberschusses durch Sulfocyanid (§ 1016). Es ist speciell für die Phosphate der Metalle der alkalischen Erden und der Alkalien bestimmt; die Gegenwart von Eisen und besonders von Aluminium machen es unanwendbar (vergl. das vorige Verfahren).

Seine Ausführung erfordert folgende Lösungen:

1. Eine titrirte $^1/_5$ normale Lösung von Silbernitrat.
2. Eine titrirte $^1/_5$ normale Lösung von Alkalisulfocyanid.
3. Verdünnte, annähernd $^1/_2$ normale Salpetersäure.
4. Verdünnte Lösung von Kali- oder Natronhydrat, ebenfalls etwa $^1/_2$ normal.

Die beiden letzten Flüssigkeiten müssen genau auf einander eingestellt sein; es ist aber nicht nöthig, dass man ihren Titer genau kennt; es ist erforderlich, dass sie frei von Chloriden sind.

Ausführung des Verfahrens. Das zu bestimmende Phosphat wird in Salpetersäure gelöst; enthält es keinen Ueberschuss an Erdalkalien im Verhältniss zur Phosphorsäure, so setzt man Calciumnitrat hinzu, damit ein solcher Ueberschuss erhalten wird.

Diese Lösung wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Der neutrale Rückstand, welchen man auf diese Weise erhält, wird in einem abgemessenen Volumen der Säure gelöst und die Lösung in eine Maassflasche übergespült. Nun setzt man ein abgemessenes Volumen der Silbernitrat-Lösung hinzu, und zwar im Ueberschusse im Verhältniss zur Phosphorsäure, und schliesslich eine dem Volumen der Salpetersäure, welches zum Auflösen angewandt worden war, genau entsprechende Menge der Alkalihydrat-Lösung.

Nach dem vorstehend Gesagten ist klar, dass hierdurch die Lösung genau neutralisirt[3]) und folglich das Silberphosphat Ag_3PO_4 vollständig gefällt wird, während der Silber-Ueberschuss in Lösung bleibt. Man füllt die Maassflasche bis zur Marke mit destillirtem Wasser, schüttelt um,

[1]) Malot: *Mon. sc. de Quesneville* [4] **1** (1887), 487.

[2]) Chancel: *C. r.* **49** (1859), 997; Perrot: das. **93** (1881), 495; Kratschmer und Sztankovánszky: *Z. anal. Ch.* **21** (1882), 523; L. Crismer: *Bull. Assoc. belge des chim.* **5** (1891/92), 102; J. F. White: *Ch. N.* **57** (1888), 165.

[3]) Es wäre noch näher zu untersuchen, ob man nicht die Neutralisation durch Calciumcarbonat oder durch die Oxyde oder Carbonate des Zinks oder Cadmiums bewirken könnte; man könnte in diesem Falle drei nach einander anzuwendende Reagentien durch ein einziges Reagens ersetzen.

filtrirt und bestimmt in einem aliquoten Theile des Filtrates das Silber durch Sulfocyanid.

A. Holleman[1]) setzt zu der möglichst neutralen und mit Natriumacetat versetzten Lösung Silbernitrat im Ueberschuss und titrirt diesen mit Sulfocyanid zurück.

J. Clark sammelt das Silberphosphat, wäscht es aus, löst es in Salpetersäure und bestimmt das Silber in dieser Lösung. Bei dieser Modification hindert die Gegenwart von Chloriden die Ausführung des Verfahrens nicht, was ein nicht zu unterschätzender Vorzug ist.

1848. III. **Durch Bleisalze**[2]). Die neutrale oder schwach mit Essigsäure angesäuerte Phosphatlösung wird mit einer titrirten Bleiacetat- oder Bleinitrat-Lösung in möglichst geringem Ueberschusse versetzt.

Nach partieller Filtration bestimmt man in einem aliquoten Theile des Filtrates den Bleiüberschuss durch eine titrirte Lösung von Kaliumchromat (§ 967).

Die Bleisalzlösungen können nach der directen Methode bereitet werden.

Das Verfahren ist nur für Alkaliphosphate genau; bei den Phosphaten der Metalle der alkalischen Erden ist man genöthigt, mit einer schwach sauren Lösung zu arbeiten, und deshalb giebt es in diesem Falle weniger befriedigende Resultate. In Gegenwart von Eisen und Aluminium ist es — wie alle ähnlichen Verfahren — überhaupt nicht anwendbar.

1849. IV. **Durch Alaun**[3]). Wir erwähnen nur kurz die Möglichkeit, Phosphate in essigsaurer Lösung durch eine titrirte Alaunlösung zu fällen.

1850. V. **Durch Molybdänflüssigkeit, direct**[4]). Das Princip des Verfahrens ist sehr einfach: Man lässt in die salpetersaure Phosphatlösung eine titrirte Molybdänflüssigkeit fliessen, solange noch ein Niederschlag entsteht. Man erhält nur genaue Resultate, wenn man unter ganz bestimmten Bedingungen arbeitet, um eine glatte Reaction zwischen Phosphorsäure und Molybdänsäure zu erzielen und einen Ueberschuss von Molybdat zu vermeiden, ohne die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Fällung zu beeinträchtigen.

1851. VI. **Durch Molybdänflüssigkeit, indirect.** Das unter geeigneten Bedingungen erhaltene Ammoniumphosphomolybdat ist eine wohl charakterisirte chemische Verbindung, an deren Zusammensetzung namentlich die Elemente des Phosphorsäure-Anhydrides, des Molybdänsäure-Anhydrides MoO_3 und des Ammoniaks in festen Proportionen theil-

---

[1]) *Rec. trav. ch. des Pays-Bas* **12** (1893), 1.

[2]) Schwarz: *Dingl.* **169** (1863), 294; Mohr: *Z. anal. Ch.* **2** (1863), 256; Mohr-Classen: *Titrirmethode*, 7. Aufl. (1896), S. 515; C. Wavelet: *Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.* **31** (1893), 173.

[3]) Fleischer: *Z. anal. Ch.* **4** (1865), 19 und **6** (1867), 28.

[4]) Hundeshagen: *Z. anal. Ch.* **28** (1889), 165; Pemberton: *Ch. N.* **46** (1882), 4; *Ch.-Z.* **17** (1893), 318; Grete: *B.* **21** (1888), 2762.

nehmen. Bestimmt man daher den einen oder den anderen dieser letzteren Bestandtheile, so kann man aus ihm die entsprechende Menge des Phosphorsäure-Anhydrides berechnen.

1852. A. *Durch Bestimmung des Ammoniaks*[1]). Der Niederschlag wird zum Schlusse mit Wasser, welchem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, oder auch mit reinem, eiskaltem Wasser, oder mit Alkohol ausgewaschen; dann bestimmt man in ihm das Ammoniak durch Destillation (§ 397); $6\,NH_3$ entsprechen $1\,P_2O_5$.

1853. B. *Durch Bestimmung des Molybdäns*[2]). a. Durch Permanganat. Der Niederschlag wird mit einer schwach angesäuerten[3]) Lösung von Ammoniumsulfat ausgewaschen; man löst ihn dann in Ammoniak, säuert stark mit Schwefelsäure oder Salzsäure an und reducirt die Molybdänsäure durch Zink zu dem Oxyde Mo_5O_7.

Nur ganz kurze Zeit der Luft ausgesetzt, verwandelt sich dieses in Mo_2O_3, welches man durch titrirte Permanganatflüssigkeit bestimmt; hatte man mit Salzsäure angesäuert, so setzt man vor der Titration Manganosulfat hinzu (vergl. §§ 595 f.).

Es ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Menge des Molybdänsäure-Anhydrides 0,3 gr nicht überschreitet; ist sie grösser, so verdünnt man die ammoniakalische Lösung auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt für den Versuch einen aliquoten Theil.

b. Durch Jodometrie. Das Molybdän kann auch jodometrisch bestimmt werden[4]). Das von Gooch und Fairbanks angegebene Verfahren beruht darauf, dass

1. Molybdänsäure in saurer Lösung durch Jodwasserstoff reducirt wird:

$$2\,MoO_3 + 2\,HJ = Mo_2O_5 + J_2 + H_2O;$$

2. das entstandene Mo_2O_5 durch Jod in alkalischer Lösung wieder zu MoO_3 oxydirt wird:

$$Mo_2O_5 + J_2 + 2\,KHCO_3 = 2\,MoO_3 + 2\,KJ + H_2O + 2\,CO_2.$$

Charlotte Fairbanks[5]) benutzt diese Reactionen in folgender Weise: Das zuerst mit 10 %iger Salpetersäure, dann mit einer 1 %igen Lösung von Kaliumnitrat[6]) ausgewaschene Ammoniumphosphomolybdat wird in wenig Ammoniak gelöst; die 40 cc betragende Lösung wird nach Zusatz von 25 cc concentrirter Salzsäure und so viel Kaliumjodid, dass höchstens

[1]) Isbert und Stutzer: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 583.

[2]) v. d. Pfordten: *B.* **15** (1882), 1925 f.; *Z. anal. Ch.* **23** (1884), 413; v. Reis: *Rep. anal. Ch.* **5** (1885), 381; Emmerton: *J. anal. and appl. Ch.* **1** (1887), 93.

[3]) Hundeshagen: l. cit.

[4]) Siehe Friedheim und Euler: *B.* **28** (1895), 2061; F. A. Gooch und Charlotte Fairbanks: *Z. anorg. Ch.* **13** (1897), 101. Die späteren Controversen der Autoren übergehen wir.

[5]) *Z. anorg. Ch.* **13** (1897), 117.

[6]) Sollte das zurückbleibende Nitrat bei der Reaction mit Salzsäure nicht schaden?

0,5 gr des Salzes mehr, als theoretisch erforderlich, vorhanden sind, in einem geeigneten Kölbchen auf 25 cc eingedampft. Die reducirte Lösung erhält einen Zusatz von 1 gr Weinsäure, wird in eine Literflasche übergespült, annähernd mit Natronhydrat neutralisirt, mit Natriumbicarbonat im Ueberschuss und dann mit einer im Ueberschuss abgemessenen titrirten Jodlösung versetzt. Nach $1^1/_2$—2stündigem Stehen ist alles Molybdän wieder zu Molybdänsäure oxydirt. Durch Titration des überschüssigen Jods mit Arsenit (§ 1421 ff.) erhält man die Grundlagen zur Berechnung des zu bestimmenden Molybdäns.

c. Durch Bestimmung der Acidität. Eine acidimetrische Bestimmung[1]) kann darin bestehen, dass man den Molybdat-Niederschlag in im Ueberschuss bemessenem Alkalihydrat oder Ammoniak löst und den Ueberschuss, mit einem geeigneten Indicator (z. B. Phenolphtaleïn), durch eine titrirte Säure (z. B. Salpetersäure) bestimmt.

1854. Andere Verfahren. Die dreimetallischen Phosphate der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden haben alkalische Reaction, d. h. sie vermögen Säuren zu neutralisiren, während sich die zweimetallischen Phosphate Indicatoren gegenüber neutral und die einmetallischen sauer verhalten. Theoretisch kann man also die dreimetallischen Phosphate alkalimetrisch, die einmetallischen acidimetrisch bestimmen[2]). Leider kennzeichnet sich die Endreaction im Allgemeinen schlecht.

Ferner kann man, nachdem man das Phosphat durch Magnesiummixtur gefällt hat, das filtrirte und — zur Verdrängung des anhaftenden Ammoniaks, dessen Gegenwart schädlich ist — mit Alkohol ausgewaschene Ammonium-Magnesiumphosphat, in wässriger Suspension, entweder direct oder mit Rücktitration alkalimetrisch bestimmen[3]).

Ein altes Verfahren, welches vielleicht verdient, wieder aufgenommen zu werden, besteht darin, dass das Phosphat in essigsaurer Lösung durch ein Ferrisalz gefällt und in dem geglühten und gewogenen Niederschlage das Eisen durch Permanganat[4]) oder durch ein anderes Mittel (besonders Stannochlorid) titrimetrisch bestimmt wird[5]).

Ein dem Verfahren durch Alaun (§ 1849) analoges Verfahren

[1]) Thilo: *Ch.-Z.* **11** (1887), 193; Hundeshagen: *Z. anal. Ch.* **28** (1889), 144 u. 171; *Ch.-Z.* **18** (1894), 504; Manby: *J. anal. and appl. Ch.* **6** (1892), 82; Handy: *Ch. N.* **66** (1892), 324; Pemberton: *J. Am. ch. Soc.* **15** (1893), 382; *Ch. Centrbl.* **65** (1894), I, 105 u. 927; u. A. m.

[2]) Schlickum: *Arch. der Pharm.* [3] **5** (1874), 325; Maly: *Z. anal. Ch.* **15** (1876), 417; Mollenda: *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 155; J. Bongartz: *Arch. der Pharm.* [3] **22** (1884), 1; Thomson: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 222 u. 232; A. Joly: *C. r.* **94** (1882), 529 und **100** (1885), 55; Hebebrand: *Z. anal. Ch.* **37** (1898), 217. Siehe auch R. Segalle: *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 33; S. Littmann: *Ch.-Z.* **22** (1898), 691; Berthelot: *Ann. de ch. et de phys.* [7] **25** (1902), 145.

[3]) Stolba: *Sitzungsber. der k. böhm. Ges. der Wiss.* **1876**, 5. Lief.; *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 100; Hundeshagen: *Ch.-Z.* **18** (1894), 445 u. 490.

[4]) Raewski: *C. r.* **24** (1847), 681.

[5]) Vergl. auch Bread: *Ann.* **78** (1851), 150.

besteht darin, dass das Phosphat in neutraler Lösung durch Ferriammoniumsulfat bestimmt wird: man setzt die titrirte Lösung dieser Verbindung so lange zu, bis ein kleiner Eisenüberschuss durch Salicylsäure angezeigt wird[1]). Da die nicht alkalischen Elemente vorher entfernt werden müssen, nimmt das Verfahren viel Zeit in Anspruch; aber auch sonst scheint es wenig genau zu sein[2]).

C. Durch Gasometrie.

1855. Durch Molybdänflüssigkeit, indirect. Wir haben früher (§ 402) gesehen, dass das Ammoniak in seinen Verbindungen bestimmt werden kann, indem man den Stickstoff in Freiheit setzt und misst. Wendet man dieses Verfahren auf das Ammonium-Phosphomolybdat[3]) an, so ist indirect eine Phosphatbestimmung gegeben.

D. Durch Colorimetrie.

1856. Für die colorimetrische Schätzung von Spuren von Phosphaten giebt es verschiedene Verfahren; sie beruhen alle auf der Molybdänreaction.

Nach dem einen vergleicht man die Trübung oder für sehr kleine Mengen die gelbe Farbe, welche das Molybdat in der Lösung des zu bestimmenden Phosphates hervorruft, mit den entstandenen Trübungen bez. Färbungen in titrirten typischen Lösungen von Natriumphosphat[4]), $Na_2HPO_4, 12\,H_2O$.

Einem andern Verfahren liegt die intensiv blaue Färbung der Lösung, welche man durch Behandeln des Phosphomolybdates mit Natrium-Hyposulfit[5]) oder -Sulfit erhält, zu Grunde. Dieses Verfahren verdient nähere Prüfung, ebenso wie das Verfahren, welches darin besteht, dass der Molybdat-Niederschlag durch Stannochlorid[6]) in Lösung gebracht wird: auch bei diesem erhält man durch Reduction der Molybdänsäure eine blaue Lösung.

Scheidungsverfahren.

Phosphat und Phosphid.

1857. Durch trockenes Chlor. Diese beiden Arten von Verbindungen können in manchen Eisensorten vorkommen[7]). Um sie zu

[1]) Spica: *Gass. ch. ital.* **12** (1882), 117.

[2]) Arnold und Wedemeyer: *Z. angew. Ch.* **1892**, 603.

[3]) Dietrich: *Z. anal. Ch.* **5** (1866), 45.

[4]) Galbraith: *R. univ. d. M.* [3] **11** (1890), 109; C. Lepierre: *Bull. Soc. ch.* [3] **15** (1896), 1213; A. G. Woodman und L. L. Cayvan: *J. Am. ch. Soc.* **23** (1901), 196.

[5]) Namias: *St. u. E.* **10** (1890), 1060.

[6]) Osmond: *Bull. Soc. ch.* [2] **47** (1887), 745; Benazet: das. [3] **11** (1894), 1087.

[7]) Byron W. Cheever: *Trans. Am. Inst. of Min. Eng.*, **1886**, Octbr., und **1887**.

scheiden, erhitzt man die Substanz in einem Strome von vollkommen trockenem Chlor; der Phosphor des Phosphides wird als Chlorid verflüchtigt und in einer Lösung von Alkalihydrat aufgefangen, in welcher er in Phosphat übergeht; das ursprünglich vorhandene Phosphat bleibt im Rückstande (vergl. § 1933).

Phosphat und Nitrat.

1858. Die Gegenwart von Phosphat stört keines der zur Bestimmung von Nitrat anzuwendenden Verfahren; man kann daher das Nitrat in dem Gemische direct bestimmen. Wenn das Phosphat in Wasser unlöslich ist (Gemisch von Bi- oder Tri-Calciumphosphat und Natriumnitrat; Kunstdünger), so kann man das Phosphat vom Nitrate durch einfaches Auflösen des letzteren in Wasser scheiden.

Ebensowenig stört Nitrat die Bestimmung des Phosphates.

Im Allgemeinen bestimmt man daher jede der Verbindungen getrennt in besonderen Proben.

Phosphat und Sulfat.

1859. Man kann das Phosphat in Gegenwart von Sulfat bestimmen und ebenso umgekehrt, wenn man das Sulfat durch ein Baryumsalz in saurer Lösung fällt. Will man beide Verbindungen in einer Probe bestimmen, so kann man das Phosphat durch sulfatfreie Magnesiummixtur bestimmen, vorausgesetzt, dass dieses Verfahren überhaupt anwendbar ist, und dann in dem Filtrate das Sulfat fällen; ist die Fällung mittels Magnesiummixtur nicht anwendbar, so fällt man erst das Sulfat durch Baryumchlorid oder lieber Baryumnitrat, und dann in dem Filtrate das Phosphat durch Molybdänflüssigkeit. Wenn das ursprüngliche Gemisch nur Verbindungen der Alkalimetalle enthält, so kann man auch, nachdem das Sulfat gefällt ist, den Baryumüberschuss durch Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat entfernen und dann das Phosphat durch Magnesiummixtur bestimmen.

Phosphat und Sulfit oder Hyposulfit.

1860. In Gegenwart von reducirend wirkenden Substanzen können Phosphate durch Molybdänflüssigkeit nicht genau bestimmt werden. Wenn man das Verfahren mit Molybdänflüssigkeit anwenden muss, zerstört man daher erst die Sulfite und Hyposulfite entweder durch Oxydation[1]), oder indem man sie mit einer Säure behandelt und die schweflige Säure durch Kochen austreibt.

Ebensowenig kann man, ohne diese Vorsicht anzuwenden, das Phosphat durch Silbernitrat bestimmen; wohl aber kann, wenn man nur

[1]) Wenn man Wasserstoffsuperoxyd anwenden will, so ist dieses Reagens vorher auf Phosphorsäure zu prüfen; diese kommt bisweilen in Handelsproducten vor. (L. Crismer: nicht veröffentlichte, im Laboratorium von Prof. De Koninck gemachte Beobachtung.)

mit Alkalisalzen zu thun hat, das Phosphat direct durch Magnesiummixtur gefällt werden. Die Bestimmung von Sulfit und Hyposulfit erfordert keine vorherige Abscheidung des Phosphates.

Phosphat und Sulfid.

1861. Die Scheidung kommt bei der Analyse einiger Mineralien vor. Das praktischste Verfahren besteht darin, dass man das Sulfid durch ein energisches Oxydationsmittel in Sulfat verwandelt, worauf man die Scheidung, wie oben angegeben ist, ausführt.

Phosphat und Fluorid.

Ein solches Gemisch kommt in den meisten natürlichen Calciumphosphaten, namentlich im Apatit, $Ca_2(PO_4)Fl$, vor[1]).

1862. I. Wenn die Substanz durch Säuren vollständig zerlegbar ist, bestimmt man das Fluor, indem man es in Wasserstoffsilicofluorid überführt (§§ 1583 u. 1584). Das Phosphat bestimmt man in einer besonderen Probe durch Molybdänflüssigkeit.

1863. II. Die Substanz wird durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Kieselsäure aufgeschlossen; die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt und der wässrige Auszug filtrirt.

Das Filtrat befreit man durch Ammoniumcarbonat von Kieselsäure (vergl. § 1938) und filtrirt diese ab. Das neue Filtrat wird abgedampft, um das Ammoniak vollständig auszutreiben; der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, theilweise durch Salpetersäure neutralisirt (er muss noch alkalisch bleiben) und mit Silbernitrat behandelt; man erhält einen Niederschlag von Silberphosphat, gemischt mit Silbercarbonat. Nachdem dieser Niederschlag auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen ist, bestimmt man in ihm die Phosphorsäure; in dem Filtrate bestimmt man, nachdem der Silber-Ueberschuss durch Natriumchlorid oder durch Schwefelwasserstoff entfernt worden ist, das Fluor durch Calciumchlorid (§ 1582).

Phosphat und Chlorid, Bromid oder Jodid.

1864. Liegt ein Gemisch von Alkalisalzen vor, so bestimmt man die Halogene direct durch Silbernitrat in saurer Lösung; das Phosphat wird durch Magnesiummixtur entweder direct in einer besonderen Probe oder in dem vom Silber-Niederschlage getrennten Filtrate nach Entfernung des Silber-Ueberschusses bestimmt.

Ist man genöthigt, zur Phosphatbestimmung Molybdänflüssigkeit anzuwenden, so benutzt man das von den Halogenen befreite Filtrat;

[1]) Siehe R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **6** (1867), 404; A. C. Chapman: *Ch. N.* **54** (1886), 287; H. Lasne: *Bull. Soc. ch.* [2] **50** (1888), 167; A. Carno *C. r.* **114** (1892), 750 u. 1003.

in diesem Falle ist eine Entfernung des Silber-Ueberschusses nicht erforderlich, aber wohl trotzdem empfehlenswerth.

Phosphorsäure und Metalle der Gruppen des Arsens, Silbers und Cadmiums.

1865. Durch Schwefelwasserstoff. Das beste Verfahren besteht darin, dass man die Metalle durch Schwefelwasserstoff fällt; die Phosphorsäure geht in das Filtrat.

In Gegenwart von Stanniverbindungen wird indessen Phosphorsäure von dem Niederschlage zurückgehalten; um sie vollständig zu entfernen, fällt man entweder doppelt oder man entfernt, soweit dem aus anderen Gründen Nichts entgegensteht, das Zinn mit anderen Metallen (Antimon, Blei etc.) durch ein Stängelchen Cadmium.

Phosphorsäure und Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Eisens.

1866. Durch Ammoniumsulfid. Mit Ausnahme des Chroms und des Aluminiums werden die Metalle als Sulfide gefällt; zu dem Zwecke setzt man zu der sauren Lösung Weinsäure, sättigt mit Schwefelwasserstoff und fügt, ohne die Einleitung dieses Gases zu unterbrechen, Ammoniak in kleinen Portionen bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzu; dann erwärmt man und lässt in geschlossenem Gefässe absetzen.

Die Phosphorsäure bleibt, mit Chrom und Aluminium, in Lösung und wird durch Magnesiummixtur gefällt.

Der unter diesen Umständen erhaltene Niederschlag ist selten ganz rein; man löst ihn daher nach dem Auswaschen in Salzsäure und ruft ihn nach Zusatz einer sehr geringen Menge Weinsäure durch Ammoniak wieder hervor. Aber auch mit dieser Vorsicht gelingt es kaum, ein von Aluminium, Chrom und Tartrat freies Phosphat zu erhalten; andererseits hindert das Tartrat leicht eine vollständige[1]) Fällung. Das Verfahren ist daher nur in Abwesenheit der beiden genannten Metalle zu empfehlen; in diesem Falle unterbleibt der Zusatz von Weinsäure vor der Fällung der Sulfide.

Nickel, Cobalt und Zink können von der Phosphorsäure auch geschieden werden, indem man sie aus warmer, essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt.

Phosphorsäure und Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums, Eisens, Baryums und Kaliums.

1867. Durch Molybdänflüssigkeit. Man fällt die Phosphorsäure durch das Molybdänreagens; alle Metalle der fünf Gruppen bleiben

[1]) W. Mayer: *Ann.* **101** (1857), 164; F. Knapp: *Z. anal. Ch.* **4** (1865), 151; Pribram: *Vierteljahrsschr. prakt. Pharm.* **14** (1865), 184; Städeler: *Ann.* **109** (1859), 306.

gelöst und gehen in das Filtrat über. Um sie zu bestimmen, muss man auch die in der Regel in grosser Menge vorhandene Molybdänsäure aus dem Filtrat entfernen. Zu dem Zwecke setzt man zu dem in einen Kolben gegebenen Filtrat Ammoniak in geringem Ueberschusse und dann Ammoniumsulfid; man digerirt bei geschlossenem Gefässe, bis sich die gefällten Sulfide gut abgesetzt haben, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit stark verdünntem Ammoniumsulfid aus. Man hat jetzt die Metalle der Gruppen des Silbers, Cadmiums und Eisens auf dem Filter.

Das braungelb gefärbte Filtrat enthält die Metalle der Gruppen des Baryums und Kaliums und, als Ammoniumsulfosalz, das Molybdän. Diese Lösung wird mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure angesäuert, wodurch Molybdänsulfid gefällt wird. Man entfernt dieses durch Filtration und hat in dem letzten Filtrate nur noch die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden.

Lästig ist bei diesem Verfahren die Abscheidung des Molybdänsulfides, weshalb es fast keine Anwendung findet, wenn die Metalle im Filtrate bestimmt werden sollen.

Phosphorsäure und Metalle der Gruppe des Silbers.

1868. Durch Salzsäure. Man fällt das Silber und Quecksilber als Chloride und bestimmt die Phosphorsäure im Filtrate.

Hat man nur mit Silber zu thun, so kann man die Phosphorsäure direct in der zu untersuchenden ammoniakalischen Lösung durch Magnesiummixtur bestimmen; besser ist es aber, auch dieses Metall vorher zu entfernen.

Phosphorsäure und Metalle der Gruppe des Baryums.

1869. Durch Schwefelsäure. Die Scheidung dieser Metalle von der Phosphorsäure ist sehr gut ausführbar durch Schwefelsäure, unter Zusatz von Alkohol, wenn Strontium und namentlich Calcium zugegen sind (§§ 480 u. 462).

Phosphorsäure und die Metalle der Gruppen des Baryums und des Kaliums.

1870. I. **Durch Silbersalze**[1]). Man setzt zu der möglichst neutralen Nitratlösung Silbernitrat und dann Silbercarbonat; letzteres Reagens fügt man so lange hinzu, bis nach tüchtigem Umrühren das Gemisch nicht mehr sauer reagirt. Der mit dem Ueberschusse des Carbonates gemischte Niederschlag von Silberphosphat wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und, um in ihm die Phosphorsäure zu bestimmen (§ 1868), in Salpetersäure gelöst. Die Metalle findet man mit dem Silber-Ueberschusse im Filtrate.

[1]) Chancel: *C. r.* **49** (1859), 997.

Man kann natürlich die Phosphorsäure in einer besonderen Probe durch Molybdänflüssigkeit bestimmen.

1871. II. **Durch Bleiacetat.** Dieses Verfahren ist dem vorigen analog; die schwach saure Lösung wird mit Bleiacetat in geringem Ueberschusse, dann mit gefälltem und unter Wasser aufbewahrtem Bleicarbonat behandelt.

Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen; die Metalle bleiben mit dem Ueberschusse von Bleiacetat in Lösung. Will man die Phosphorsäure in dem Niederschlage bestimmen, so kann das geschehen, nachdem man ihn in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Blei durch Schwefelsäure (§ 951) oder Schwefelwasserstoff entfernt hat.

1872. III. **Durch Ferrichlorid.** Man bestimmt die Phosphorsäure, indem man sie in Gegenwart von Ammoniumacetat durch eine Lösung von Ferrichlorid fällt (§ 1839). Die Metalle findet man im Filtrate.

1873. IV. **Durch Uranylsalze.** Die Phosphorsäure wird durch Uranyl-Acetat oder -Nitrat gefällt und, wenn man will, bestimmt. Die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden gehen mit dem Uranüberschusse in das Filtrat.

Das Verfahren ist in Rücksicht aut die Schwierigkeit der Scheidung des Urans von den anderen Metallen[1]) nicht empfehlenswerth.

1874. V. **Durch Zinn.** Man fällt die Phosphorsäure als Metastanniphosphat (§ 1842); die Metalle bleiben in Lösung. Geht die Aufgabe nur auf die Bestimmung der Metalle, wie es bei diesem Verfahren gewöhnlich der Fall ist, so braucht man natürlich keine genau abgewogene Menge Zinn anzuwenden; wichtig ist aber, dass man sich von der Reinheit des Metalles überzeugt und fremden, in ihm enthaltenen Metallen Rechnung trägt.

1875. VI. **Durch Wismuthnitrat.** Man verfährt, wie wir bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch dieses Reagens angegeben haben (§ 1843); im Filtrate sind die Metalle mit dem Ueberschusse des Wismuthsalzes enthalten, welches letztere man durch Schwefelwasserstoff abscheidet.

1876. VII. **Durch Quecksilber.** Die Phosphorsäure wird als Mercurophosphat gefällt (§ 1844); das mit den zu bestimmenden Metallen in das Filtrat gelangte überschüssige Quecksilber wird durch Fällung oder Glühen entfernt.

Phosphorsäure und die Metalle der Gruppe des Kaliums.

1877. Durch Fällung als Ammonium-Magnesium-Phosphat. Man setzt zu der Lösung Ammoniumchlorid und Ammoniak im Ueber-

[1]) Siehe R. Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., I. (1875), S. 408.

schusse; enthielt die Substanz nicht schon genügende Mengen Magnesium, um die Phosphorsäure vollständig als Ammonium-Magnesium-Phosphat zu fällen, so fügt man noch Magnesiummixtur hinzu.

Die Metalle werden in einer besonderen Probe bestimmt, indem man zunächst so verfährt, wie wir bei der Bestimmung des Magnesiums durch Ammoniumphosphat angegeben haben, eventuell unter ergänzendem Zusatze dieses letzteren Salzes. Den Ueberschuss der Phosphorsäure entfernt man dann durch ein Silber-, Blei- oder Ferrisalz.

Enthält die Substanz kein Magnesium, so kann man die Phosphorsäure und die Metalle in derselben Probe bestimmen, indem man erst mit Magnesiummixtur fällt; aber auch in diesem Falle gelangt man einfacher und schneller zum Ziele, wenn man die Bestimmungen getrennt ausführt.

Phosphorsäure und Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium.

1878. Diese Aufgabe tritt an den Analytiker in der Praxis sehr oft heran (Analyse der Eisenerze, Schlacken, der natürlichen und künstlichen Calciumphosphate u. a. m.); wir wollen sie daher speciell behandeln.

Es sind zwei Fälle zu unterscheiden: entweder es herrschen Aluminium und besonders Eisen vor, wie z. B. in den Eisenerzen[1], oder ihre Mengen treten im Gegentheile sehr zurück im Vergleich zu der Phosphorsäure, wie z. B. in den natürlichen Calciumphosphaten[2] (Apatit, Phosphorit u. s. w.).

A. Das Eisen (und Aluminium) ist im Ueberschusse.

1879. Man verfährt wie bei der Scheidung von Eisen und Aluminium einerseits und Calcium und Magnesium andererseits, indem man die beiden ersteren durch ein Alkaliacetat (§ 764), oder auch einfach durch Ammoniak, oder nach einem analogen Verfahren fällt. Unter diesen Umständen geht alle Phosphorsäure in den Niederschlag über. Besonders in Gegenwart grösserer Mengen von Magnesium thut man gut, den Niederschlag in Salzsäure wieder zu lösen, mit Ammoniak zu fällen und ihn dann erst zu glühen und zu wägen; das Product enthält die Elemente von

$$x\,Fe_2O_3 + y\,Al_2O_3 + z\,P_2O_5.$$

---

[1]) Vergl. Blum: *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 19 u. 706; Meineke: *Z. angew. Ch.* **1888**, 254; W. Hess: *Z. angew. Ch.* **1894**, 679.

[2]) Ueber die vollständige Analyse der Phosphatdünger siehe Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., II. (1887), S. 686 ff., Post und andere Specialwerke. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in den Calciumphosphaten: C. Glaser: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 178; Laubenheimer: das. **25** (1886), 416; Eug. Glaser: *Z. angew. Ch.* **1889**, 636; Meyer: *Ch.-Z.* **14** (1890), 1730; die Veröffentlichungen der landwirtschaftl. Versuchsstationen u. a. m.

Das Eisen wird entweder in dem geglühten Producte oder in einer besonderen Probe titrimetrisch bestimmt; die Phosphorsäure wird in einer besonderen Probe durch Molybdänflüssigkeit bestimmt und das Aluminium erhält man durch Differenz.

Hatte man die erste Fällung mit Hülfe von Acetat bewerkstelligt, so geht das eventuell vorhandene Mangan mit dem Calcium und Magnesium in das Filtrat über. Ist die Menge des Mangans gering, so kann man es mit dem Eisen und Aluminium zusammen nach Zusatz von Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd durch Ammoniak fällen. Das geglühte Product enthält dann die weiteren Elemente von Mn_3O_4, welche man wiederum in einer besonderen Probe bestimmt, so dass man auch in diesem Falle das Aluminium durch Differenz erhält.

B. Phosphorsäure ist im Ueberschusse in Bezug auf Aluminium und Eisen.

1880. I. **Durch Ammoniumacetat.** Die Fällung kann man in Rücksicht darauf, dass die zu analysirende Substanz in den weitaus meisten Fällen reich an Calcium ist, nicht in der Art ausführen, dass man nach dem Zusatze des Acetates zum Kochen erhitzt, weil unter diesen Umständen auch eine nicht unbeträchtliche Fällung von Calciumphosphat stattfindet.

Man verfährt deshalb in der Weise, dass man die kalte zu analysirende Lösung mit einer geringen Menge von Ammoniak versetzt, dann sogleich mit Essigsäure ansäuert und den Niederschlag, nachdem er sich gut abgesetzt hat, mit kaltem Wasser auswäscht. Wiederholt man die Fällung, nachdem man den Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst hat, so erhält man einen annähernd aus den wasserhaltigen Phosphaten $Fe_2(PO_4)_2$ und $Al_2(PO_4)_2$ bestehenden Niederschlag. Man bestimmt sein Gewicht, nachdem man ihn geglüht hat, und dann titrimetrisch das in dem geglühten Gemische enthaltene Eisen; durch Berechnung erhält man das Aluminium sowie das Phosphorsäure-Anhydrid.

Die nicht gefällte Phosphorsäure kann man nach einem der in §§ 1870 bis 1876 angegebenen Verfahren bestimmen; im Allgemeinen ist es aber einfacher, in einer neuen Probe die Gesammtmenge der Phosphorsäure zu bestimmen.

Dieses Verfahren, welches früher sehr häufig angewandt wurde, ist nicht besonders genau, einerseits weil in der kalten essigsauren Flüssigkeit etwas Aluminium gelöst bleibt, andererseits weil ausser den Phosphaten auch Oxydhydrate des Eisens und des Aluminiums gefällt werden.

Will man das Acetatverfahren auch in dem vorliegenden Falle anwenden, so wird man besser thun, den Fall A herzustellen, d. h. der

zu bestimmenden Lösung so viel Ferrisalz zuzusetzen, dass das Eisen der Phosphorsäure gegenüber vorwiegt (vergl. § 1839).

1881. II. **Durch Molybdänflüssigkeit**[1]). Man fällt die Phosphorsäure durch Molybdänflüssigkeit; in dem Filtrate bestimmt man Eisen und Aluminium, indem man sie durch Ammoniak fällt. Es ist anzurathen, diese Fällung doppelt und in der Kälte auszuführen, um eine Mitfällung von Kalk und Molybdänsäure zu vermeiden.

1882. III. **Durch Schwefelsäure**[2]). Wenn die zu untersuchende Substanz kein Magnesium enthält, so kann man in folgender Weise verfahren: Das Phosphat wird in einem Gemische von Salz- und Salpetersäure gelöst; die Lösung wird mit Schwefelsäure im Ueberschuss und dann mit einem dem ihrigen gleichen Volumen von 95 %igem Alkohol versetzt. Hierdurch wird das Calcium vollständig als Sulfat gefällt.

Das alkoholische Filtrat wird zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Wasser, event. unter Zusatz von Salzsäure, aufgenommen und die wässrige Lösung mit Ammoniak gefällt.

Der entstandene Niederschlag von $Fe_2(PO_4)_2$ und $Al_2(PO_4)_2$ wird wie bei dem Acetatverfahren (§ 1880) behandelt.

Die Gegenwart von Magnesium macht das Verfahren in dieser Form unanwendbar, weil das Magnesiumsulfat nicht oder nur unvollständig gefällt wird und daher bei der Behandlung mit Ammoniak die Bildung von Ammonium-Magnesium-Phosphat veranlasst.

Man kann das Verfahren indessen so modificiren, dass man nach Abscheidung des Calciumsulfates Eisen und Aluminium als Acetate fällt, das Filtrat ammoniakalisch macht, wodurch das vorhandene Magnesium als Ammonium-Magnesium-Phosphat gefällt und bestimmbar gemacht wird, und schliesslich den Rest der Phosphorsäure durch Magnesiummixtur fällt.

1883. IV. **Durch Ammoniumcitrat**[3]). Bei diesem Verfahren handelt es sich nur um die Bestimmung der Phosphorsäure in Gegenwart der oben genannten Metalle und nicht um die Bestimmung dieser Metalle selbst. Das Verfahren ist besonders für die Untersuchung der in der Landwirthschaft Verwendung findenden Phosphatdüngemittel (Calciumphosphate) bestimmt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass es auch in Gegenwart anderer Metalle Anwendung finden könnte; es ist aber in diesem Sinne noch nicht geprüft.

Die saure Phosphatlösung wird mit Ammoniak versetzt, bis eine schwache Trübung eintritt, dann tropfenweise mit einer 50 %igen Lösung von Citronensäure vermischt, bis die Lösung wieder vollkommen klar geworden

---

[1]) Krug: *J. anal. and appl. Ch.* **5** (1891), 671.

[2]) Eug. Glaser: *Z. angew. Ch.* **1889**, 636; Th. Meyer: *Ch.-Z.* **14** (1890), 1730; Laubenheimer: *Ch.-Z.* **9** (1885), 1870; Holleman: *Ch.-Z.* **16** (1892), 1471.

[3]) C. Glaser: *Z. anal. Ch.* **24** (1885), 178; F. Glaser: *Z. angew. Ch.* **1894**, 543.

ist: ist sie jetzt alkalisch, so kann man weiter verfahren, wie unten angegeben ist; ist das nicht der Fall, so wiederholt man die Zusätze von Ammoniak und Citronensäure, bis die Lösung den gewünschten Zustand angenommen hat, d. h. bis sie, bei alkalischer Reaction, vollkommen klar ist.

In die kalte Lösung lässt man Magnesiummixtur tropfenweise und unter Umrühren einfliessen, dann fügt man die erforderliche Menge Ammoniak hinzu: die Phosphorsäure wird hierdurch als Ammonium-Magnesium-Phosphat gefällt.

Eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle des Verfahrens liegt darin, dass die Anwesenheit der Citrate einerseits das Ausfallen von Calciumphosphat nicht vollständig verhindert, andererseits die Vollständigkeit der Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiummixtur hindert oder wenigstens sehr verzögert. Diese beiden Fehler scheinen sich in der Praxis genügend auszugleichen; der letztere lässt es aber bedenklich erscheinen, dass man, wie es vorgeschlagen ist, um einen reinen Niederschlag zu erhalten, den Niederschlag in Salzsäure löst und ihn nach Zusatz von etwas Magnesiummixtur und Citrat durch Ammoniak von Neuem hervorruft.

Die Beobachtungen von H. Neubauer über die Zusammensetzung des entstehenden Magnesiumphosphat-Niederschlages (siehe § 1837) lassen sich auf den vorliegenden, durch die Anwesenheit von Calciumsalzen complicirten Fall nicht ohne Weiteres übertragen.

Phosphorsäure und Zinn[1]).

1884. Die Scheidung von Phosphorsäure und Zinn ist von Wichtigkeit für die Untersuchung des Metastanniphosphat-Niederschlages, welcher sich bei dem Behandeln einer phosphorhaltigen Legirung oder von Zinn in Gegenwart eines Phosphates mit Salpetersäure bildet.

1885. I. **Durch Kaliumsulfid, auf nassem Wege.** Man behandelt den Niederschlag in einer Platinschale mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in nicht zu grossem Ueberschusse. Dann setzt man Wasser hinzu; dieses muss, wenigstens beim Erwärmen, eine klare Lösung geben. In die alkalische Lösung leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung und säuert nun mit Essigsäure an; das Zinn wird als Sulfid gefällt, während die Phosphorsäure in Lösung bleibt. Beide trennt man durch Filtration.

Soll nur die Phosphorsäure bestimmt werden, was z. B. der Fall ist, wenn das Zinn als Scheidungsmittel dieser Säure von Metallen benutzt worden war (§ 1874), so wendet man vortheilhaft partielle Filtration an; zu dem Zwecke führt man die Behandlung mit Schwefelwasserstoff und die Fällung durch Essigsäure in einem Maasskolben aus.

[1]) Reissig: *Ann.* **98** (1856), 339; Girard: *C. r.* **54** (1862), 468.

1885a. II. **Durch Schwefelalkalien, auf trockenem Wege.** Das Stanniphosphat wird in einem Porzellantiegel einer sulfurirenden Schmelzung unterzogen, z. B. mit der sechsfachen Menge einer Mischung aus gleichen Theilen von Schwefel und trockenem Natriumcarbonat geschmolzen. Der wässrige Auszug der Schmelze wird mit Essigsäure behandelt, wie im vorigen Verfahren.

1886. III. **Durch Elektrolyse**[1]). Das Stanniphosphat wird durch concentrirtes Ammoniumsulfid in Lösung gebracht; diese Lösung wird verdünnt und der Elektrolyse unterworfen (§ 1154). Das Zinn wird gefällt; in der ammoniakalischen Lösung kann man die Phosphorsäure durch Magnesiummixtur bestimmen. (Sehr gutes Verfahren.)

Phosphorsäure und Antimon.

1887. I. **Durch Magnesiummixtur.** Man behandelt die Lösung mit Ammoniumsulfid und Ammoniak, bis das anfangs sich ausscheidende Antimonsulfid vollständig wieder gelöst ist. In dieser Lösung bestimmt man die Phosphorsäure durch Magnesiummixtur (vergl. § 1287 die Scheidung von Antimon und Arsen). Das Antimon bleibt im Filtrate.

1887a. II. **Durch Elektrolyse.** Das Antimon wird elektrolytisch gefällt und bestimmt (§ 1166); die Phosphorsäure bleibt in der alkalischen Lösung und wird in dieser nach Zerstörung des Natriumsulfides bestimmt.

Phosphorsäure und Arsen.

1888. Durch Destillation. Arsen wird als Arsenochlorid verflüchtigt bez. abdestillirt (§§ 1206 u. 1289); die Phosphorsäure bleibt im Kolben.

Phosphorsäure und Blei.

1889. Durch Schwefelsäure. Das Blei wird als Sulfat gefällt und bestimmt (§ 951). Der Anwendung von Alkohol steht Nichts entgegen, wenn die zu analysirende Substanz keine Metalle enthält, welche in diesem Reagens unvollständig lösliche Sulfate geben (vergl. §§ 1869 u. 1882).

Die Phosphorsäure bleibt in Lösung und kann nach event. Verjagung des Alkohols durch Abdampfen bestimmt werden.

Phosphorsäure und Kupfer.

1890. Durch Elektrolyse[2]). Man bestimmt das Kupfer durch Elektrolyse; die Phosphorsäure bleibt gelöst.

1890a. Bemerkungen. Die Gegenwart von Phosphorsäure stört die titrimetrische Bestimmung des Kupfers nach irgend einem Verfahren nicht.

---

[1]) Classen: *Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse*, 3. Aufl. (1892), S. 102; dass. 4. Aufl. (1897), S. 195.

[2]) Classen: op. cit., 3. Aufl., S. 78; 4. Aufl., S. 165.

Ist die Menge der Phosphorsäure im Verhältniss zum Kupfer sehr gering, so kann man sie in einem kleinen Niederschlage, welchen man auf Zusatz von Ferrisalz und Ammoniak erhält, gewissermaassen concentriren (vergl. das analoge Verfahren der Scheidung von Kupfer und Arsenaten, § 1314). In gleicher Weise kann man natürlich auch verfahren, wenn sehr kleine Mengen Phosphorsäure von Zink oder Cadmium zu scheiden sind.

Phosphorsäure und Chrom.

1891. Durch Magnesiummixtur. Man führt, wenn es nöthig ist, das Chrom in Chromat über (§ 547 ff.) und fällt in der ammoniakalisch gemachten Lösung die Phosphorsäure durch Magnesiummixtur. Das Chrom kann im Filtrate oder in einer besonderen Probe bestimmt werden.

1891a. Bemerkungen. Die Anwesenheit der Phosphorsäure hindert die oxydimetrische Bestimmung der Chromate nicht.

Will man in Rücksicht auf die Bestimmung des Chroms Chloride und Sulfate nicht in die Lösung bringen, so kann man die Magnesiummixtur aus den Nitraten des Magnesiums und Ammoniums, statt aus den betreffenden Chloriden oder Sulfaten, bereiten.

Phosphorsäure und Eisen.

1892. Durch Elektrolyse. Die Gegenwart von Phosphorsäure stört die elektrolytische Fällung des Eisens durchaus nicht. Man bestimmt daher dieses Metall elektrolytisch (§§ 579 u. 580) und findet die Phosphorsäure in der von dem Metallniederschlage getrennten Lösung[1]).

1892a. Bemerkungen. Die titrimetrische Bestimmung des Eisens wird durch die Gegenwart von Phosphorsäure nicht beeinträchtigt. Wir machen an dieser Stelle noch besonders darauf aufmerksam, dass Nitroso-β-Naphtol (siehe § 582, Bestimmung des Eisens durch dieses Reagens) kein Scheidungsmittel für Phosphorsäure und Eisen ist.

Phosphorsäure und Calcium.

1892b. Durch Ammoniumoxalat. Die saure Lösung wird mit so viel Ammoniumacetat versetzt, dass keine starke Säure mehr frei vorhanden ist, und darauf das Calcium mittels Ammoniumoxalat kalt gefällt (§§ 457 u. 464 ff.).

Die Phosphorsäure wird in einer zweiten Probe bestimmt.

Bor.

Eigenschaften der Borate.

1893. 1. Die Borate entsprechen dem Borsäure-Anhydride B_2O_3.

[1]) Classen: op. cit., 3. Aufl., S. 66; 4. Aufl., S. 148.

Wie es mehrere Phosphorsäuren giebt, so giebt es auch verschiedene Borsäuren, oder wenigstens ihnen entsprechende Salze; in Rücksicht auf die Analyse hat man jedoch keine Veranlassung, sie von einander zu unterscheiden. Das wichtigste Borat ist der Borax (siehe § 181).

Die gewöhnliche Borsäure ist die normale Säure H_3BO_3. Sie bildet schuppige, weisse, perlmutterglänzende Krystalle; sie ist in 26 Th. kalten Wassers von gewöhnlicher Temperatur löslich; diese Lösung ist gegen Lakmus und die Mehrzahl der Indicatoren der Alkalimetrie fast neutral. In Alkohol ist die Borsäure löslich.

Kocht man eine wässrige Lösung der Borsäure, so verflüchtigt sich die Säure zum Theil mit den Wasserdämpfen.

2. Mit concentrirter Schwefelsäure und Methylalkohol geben die Borate Borsäuremethyläther, welcher flüchtig ist.

3. Die Borsäure giebt mit Lakmus eine sehr schwach saure Reaction; ihre Alkalisalze, sogar die sauren, reagiren alkalisch (siehe § 343).

Auf Methylorange wirkt Borsäure nicht ein.

Eine durch Alkalihydrat für Phenolphtaleïn genau neutralisirte Lösung von Borsäure nimmt wieder saure Reaction an, wenn man ihr Glycerin oder Mannit zusetzt[1]).

4*. Curcumapapier[2]), mit einer Borsäurelösung getränkt, wird nach dem Trocknen hell ziegelroth; die Gegenwart einer kleinen Menge von Salzsäure in der Lösung macht die Farbe viel intensiver.

Befeuchtet man dieses Papier mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so geht die Farbe in Blauschwarz oder selbst in reines Dunkelblau über.

Diese Erscheinungen sind ausschliesslich der Borsäure eigenthümlich. Man thut gut, die Reaction durch einen blinden Versuch zu controlliren.

Die Gegenwart von Chloraten, Chromaten, Jodiden und noch manchen anderen Verbindungen hindert mehr oder weniger vollständig das Eintreten der Erscheinungen.

Da die Borate durch Säuren zersetzt werden, giebt eine mit Salzsäure angesäuerte Boratlösung die vorstehende Reaction.

5. Durch Erhitzen verliert die Borsäure Wasser und geht in das Anhydrid über:

$$2\,H_3BO_3 = 3\,H_2O + B_2O_3.$$

Dieses schmilzt zu einer glasigen, farblosen Masse; mit Metalloxyden erhitzt, löst es diese auf und giebt mit ihnen gefärbte oder nicht gefärbte Gläser. Ebenso verhalten sich die Alkaliborate, speciell der Borax dessen Lösungskraft noch grösser ist als diejenige der Borsäure (s. § 181).

[1]) L. Vignon: *Ann. de ch. et de phys.* [5] **2** (1874), 433.

[2]) Siehe M. Ripper: *Weinbau und Weinhandel* **6** (1888), 331; P. Kulisch: *Z. angew. Ch.* **1894**, 187.

6. Die von färbenden Metallen freien Borate sind weiss. Die Alkaliborate sind in Wasser löslich; die übrigen sind wenig löslich, aber keines ist vollständig unlöslich.

7. Eine sehr concentrirte und heisse Lösung von Alkaliborat giebt bei Behandlung mit Salzsäure einen Niederschlag von Borsäure, besonders beim Erkalten:

$$Na_2B_4O_7 + 2\,HCl + 5\,H_2O = 2\,NaCl + 4\,H_3BO_3.$$

8. Silbernitrat giebt einen käsigen, weissen Niederschlag von Silberborat, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. In einer sehr verdünnten Alkaliborat-Lösung erhält man einen Niederschlag von Silberoxyd, indem unter diesen Umständen das Alkaliborat durch das Wasser in Borsäure und Alkalihydrat gespalten wird.

9. Baryumchlorid bewirkt in genügend concentrirten Lösungen der Borate einen amorphen weissen Niederschlag von Baryummetaborat:

$$Na_2B_4O_7 + BaCl_2 + 3\,H_2O = 2\,NaCl + BaB_2O_4 + 2\,H_3BO_3.$$

Der Niederschlag ist in Ammoniumsalzen, in Säuren und auch in einem Ueberschusse des Reagens löslich.

10. Die Borsäure und die Alkaliborate geben, mit Kaliumfluorid und Flusssäure oder, was auf dasselbe hinauskommt, mit Kaliumcarbonat und Flusssäure im Ueberschusse behandelt, Kaliumborofluorid, $KBFl_4 = KFl, BFl_3$, löslich in Wasser, auch wenn diesem Alkohol zugesetzt war, aber unlöslich in absolutem Alkohol und in einer concentrirten Lösung von Kaliumacetat. Diese Verbindung ist farblos.

11*. Borsäure, in eine nicht leuchtende Flamme eingeführt, färbt diese lebhaft grün, mit einem Stiche in Gelb. Dieses sehr wichtige Kennzeichen kann auf verschiedene Weise zur Anschauung gebracht werden[1]):

a. Man bringt die Borsäure an einem Platindrahte in die Flamme; liegt ein Borat vor, so feuchtet man dieses erst mit Schwefelsäure an, damit Borsäure frei wird.

b. Man befeuchtet das in einer kleinen Porzellanschale befindliche Borat (oder die Borsäure) mit concentrirter Schwefelsäure und fügt eine kleine Menge Aethyl- oder Methyl-Alkohol hinzu. Alsbald entzündet man die Flüssigkeit, welche in Folge der gelösten Borsäure oder des entstehenden Borsäureäthers mit grüner Flamme brennt.

Die Gegenwart gewisser Substanzen, namentlich von Wein- oder Phosphorsäure, verhindert diese Reaction.

c. Man verreibt das Borat oder die Borsäure mit etwa 4 Th. Kaliumbisulfat und 1 Th. Calciumfluorid[2]); die Mischung führt man

---

[1]) Siehe H. Bornträger: *Z. anal. Ch.* **39** (1900), 92; Bidaud: *C. r.* **76** (1873), 489 und **86** (1878), 387; Dieulafait: *Ann. de ch. et de phys.* [5] **12** (1877), 318; *C. r.* **85** (1877), 605.

[2]) Diese Mischung von Kaliumbisulfat und Calciumfluorid wird als „Turner's Reagens" bezeichnet.

an einem Platindrahte in die Basis einer nicht leuchtenden Flamme; durch die Einwirkung der Hitze bildet sich gasförmiges Borfluorid:

$$Na_2B_4O_7 + 14\,KHSO_4 + 6\,CaFl_2 = 7\,K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 6\,CaSO_4 + 7\,H_2O + 4\,BFl_3.$$

Das von der Flamme mitgerissene Borfluorid färbt diese grün, sei es durch sich selbst, sei es in Folge seiner Umwandlung in Borsäure durch den Wasserdampf.

Diese letzte Art der Ausführung des Versuches giebt die besten Resultate.

Es ist selbstverständlich, dass die zu untersuchende Substanz von anderen Stoffen, welche, gleich der Borsäure, eine Grünfärbung der Flamme bewirken können, frei sein muss. Ganz besonders gehören hierher Kupfer-Verbindungen, welche durch Schwefelwasserstoff, und Baryumsalze, welche durch Schwefelsäure leicht vorher abgeschieden werden können.

Wenn man das Alkohol-Verfahren anwendet, so muss ferner die Substanz frei von Chloriden sein, weil diese Aethylchlorid bilden, welches ebenfalls mit grüner Flamme brennt[1]).

Um Spuren von Borsäure aufzufinden, z. B. in den unverbrennlichen Weinrückständen (Weinaschen), destilliren A. Villiers und Fayolle[2]) die Lösung, welche man durch Behandeln der Substanz mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse erhält, mit reinem Methylalkohol, bis saure Dämpfe auftreten; dann entflammt man den übergegangenen Alkohol.

Die Borsäure liefert ein charakteristisches Spectrum.

Bestimmung der Borate[3]).

1893a. Die Reactionen der Borsäure und ihrer Salze verlaufen im Allgemeinen nicht glatt; in Folge dessen gehört die Bestimmung dieser Verbindungen zu den schwierigsten. In vielen Fällen beschränkt man sich darauf, die Borsäure, nachdem man ihr Vorhandensein festgestellt hat, aus der Differenz zu bestimmen; schliesslich laufen hierauf die meisten der folgenden Verfahren hinaus, mit Ausnahme z. B. desjenigen, welches auf der Fällung als Kaliumborofluorid beruht.

A. Durch Wägung.

1894. I. **Als Kaliumborofluorid**[4]). Dieses Verfahren ist nur an-

[1]) Forbes: *Phil. Mag.* [4] **11** (1856), 65.

[2]) *Bull. Soc. ch.* [3] **13** (1895), 874. Siehe auch V. Lenher und J. S. C. Wells: *J. Am. ch. Soc.* **21** (1899), **417**; H. Gilbert: *Z. angew. Ch.* **1893**, 531.

[3]) Reischle: *Z. anorg. Ch.* **4** (1893), 111; Moissan: *C. r.* **116** (1893), 1087; R. Hefelmann: *Pharm. Centrh.* **29** (1888), 116; C. Montemartini: *Gazz. ch. ital.* **28** (1898), I, 344; G. Carnielli: ebend. **31** (1901), I, 544; siehe auch *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 370 und **39** (1900), 465 eine Zusammenstellung der über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten.

[4]) Stromeyer: *Ann.* **100** (1856), 82; C. Thaddeeff: *Z. anal. Ch.* **36** (1897), 568.

wendbar, wenn die Substanz ausschliesslich Alkalimetalle, am besten Kalium, enthält. Man behandelt die Lösung in einem Platingefässe mit reinem Kalihydrat in solcher Menge, dass mindestens ein Atom Kalium auf ein Atom Bor kommt; dann fügt man Fluorwasserstoffsäure, welche vollkommen frei von Wasserstoffsilicofluorid sein muss, im Ueberschuss hinzu und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird mit einer concentrirten Lösung (1 : 4) von Kaliumacetat aufgenommen, mit welcher man einige Stunden lang unter zeitweisem Umrühren digerirt.

Das Kaliumborofluorid $KBFl_4$ bleibt ungelöst; man sammelt es auf einem tarirten Filter, wäscht es mit der Acetatlösung aus, bis alles Kaliumfluorid entfernt ist, wovon man sich durch Prüfung mit Calciumchlorid überzeugt, entfernt das Acetat durch Auswaschen mit Alkohol, trocknet bei 100° und wägt.

Enthält das Borofluorid Silicofluorid, so macht sich dieses dadurch bemerkbar, dass das Product feuchtes empfindliches Lakmuspapier, welches man mit ihm in Berührung bringt, röthet; das Silicofluorid ist sauer, während das Borofluorid neutral ist.

Zur Controlle des Resultates ist anzurathen, das Product mit Schwefelsäure abzurauchen und das zurückbleibende K_2SO_4 zu wägen.

1895. II. **Durch Magnesia**[1]). Wenn die zu untersuchende Substanz frei von Metallen ist oder nur Metalle der Kaliumgruppe enthält, so neutralisirt man, wenn nöthig, die Lösung durch Salzsäure; rührt die Alkalität von Ammoniak her, so kann die Neutralisation unterbleiben. Nun fügt man Magnesium-Ammoniumchlorid in solcher Menge, dass auf 1 Th. vorhandenes Borsäure-Anhydrid mindestens 2 Th. Magnesia kommen, und Ammoniak hinzu; sollte durch letzteres ein Niederschlag entstehen, so ist dieser durch Zusatz von Ammoniumchlorid zu lösen. Das Ganze dampft man in einer Platinschale unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Ammoniak zur Trockne.

Der Rückstand wird geglüht und mit heissem Wasser aufgenommen; das Unlösliche wird auf einem Filter gesammelt und vollständig ausgewaschen.

Das Filtrat dampft man nach Zusatz von Ammoniak wieder zur Trockne und behandelt den Rückstand so, wie eben angegeben wurde. Man erhält nochmals einen in Wasser unlöslichen Rückstand, welchen man auf ein Filter bringt und auswäscht.

Die Inhalte beider Filter werden vereinigt, geglüht und gewogen.

Das in dieser Weise erhaltene Product ist ein Gemisch von Magnesia und Magnesiumborat. Man löst es in Salzsäure und bestimmt in dieser Lösung das Magnesium durch Ammoniumphosphat (§ 416). Zieht man das Gewicht der Magnesia von dem Gewichte des Oxyd- und Borat-Gemisches ab, so erhält man das Gewicht des Borsäure-Anhydrides.

[1]) Marignac: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 405.

Nach neueren Untersuchungen soll das Verfahren nicht genaue Resultate geben.

1896. III. **Durch Methylalkohol**[1]). Dieses Verfahren beruht auf der Flüchtigkeit des Borsäuremethyläthers und dessen Zersetzbarkeit durch Magnesia oder Kalk.

Die angewandte Substanzmenge, welche, wenn möglich, etwa 0.1 gr B_2O_3 enthalten soll, wird in einem Kolben mit so viel Methylalkohol, als zu ihrer Durchfeuchtung nöthig ist, und dann mit der doppelten Gewichtsmenge reiner Schwefelsäure behandelt; hierauf setzt man tropfenweise 10 ccm des Alkohols hinzu.

Man destillirt nunmehr auf einem Wasserbade und fängt das Destillat in einem Kolben auf, welcher an den Kühler angeschlossen ist und andererseits mit einem kleinen, mit etwas Ammoniumcarbonat beschickten Apparate (z. B. mit einer Péligot-Röhre oder Volhard'schen Vorlage) in Verbindung steht.

Nach der ersten Destillation giesst man 5 ccm des Alkohols in den Kolben, destillirt wiederum, und wiederholt diese Operation 6 bis 8 Mal.

Die vereinigten Destillate werden mit 10 ccm einer 10 %igen Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt.

Weiter tarirt man eine Platinschale mit gebrannter Magnesia, befeuchtet diese Magnesia mit der Lösung von Ammoniumcarbonat in der Vorlage, dampft dann in der Platinschale die allmählich zugesetzte, den Borsäuremethyläther enthaltende Flüssigkeit ab, und glüht und wägt schliesslich den Rückstand.

Die Gewichtzunahme giebt das Gewicht des Borsäure-Anhydrides an.

Weil die Magnesia nur schwach alkalisch ist, könnte sich ein Theil des Borsäureäthers der Zersetzung entziehen; zur Vermeidung dieses Uebelstandes hat Gooch an ihrer Stelle den Kalk empfohlen.

H. Jay und Dupasquier[2]) haben einen sinnreichen Apparat zur systematischen Extraction der Borsäure durch Methylalkohol angegeben.

Ueber den Werth des Verfahrens sind die Ansichten getheilt. Moissan hält es für genau; nach Reischle gelingt es selbst durch zwölfmalige Destillation nicht, alles Bor in Form des Borsäureäthers überzutreiben; Th. S. Gladding[3]) erhielt befriedigende Resultate, als er die Destillation in einem Strome von Methylalkohol-Dampf ausführte.

1897. Andere Verfahren. Es ist vorgeschlagen, die freie Borsäure und die Alkaliborate zu bestimmen, indem man die Lösung

[1]) Rosenbladt: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 18; Gooch: *Am. ch. J.* **9** (1887), 23; Penfield und Sperry: *Sill. Am. J.* [3] **34** (1887), 220; H. Moissan: *C. r.* **116** (1893), 1087; G. Carnielli: l. cit.

[2]) *Bull. Soc. ch.* [3] **13** (1895), 877.

[3]) *J. Am. ch. Soc.* **20** (1898), 288.

durch Barythydrat fällt[1]); das Verfahren ist wenig praktisch, weil man unter Ausschluss der Kohlensäure der Luft arbeiten muss.

Freie Borsäure kann bestimmt werden, indem man sie mit einer bekannten, im Ueberschusse anzuwendenden Menge Natriumcarbonat behandelt, zur Trockne verdampft und den Rückstand glüht; in diesem bestimmt man, nachdem er gewogen ist, die Kohlensäure des überschüssig gebliebenen Natriumcarbonates. Zieht man von dem erhaltenen Gewichte des Glührückstandes dasjenige der Kohlensäure und des Natriumoxydes, welches bekannt ist, ab, so erhält man das Gewicht des Borsäure-Anhydrides[2]).

Reischle[3]) endlich hat neuerdings ein Verfahren vorgeschlagen, welches auf ein Differenzverfahren hinausläuft; es besteht darin, dass man die Substanz, um das Bor auszutreiben, mit Ammoniumfluorid erhitzt, darauf die Masse mit Schwefelsäure abdampft, den Ueberschuss von letzterer verjagt und die Sulfate wägt.

B. Durch Titrimetrie.

1897a. Vorbemerkung. Wie wir bereits (§ 1893, Nr. 3) gesehen haben, hat die Borsäure eine nur sehr schwach saure Reaction und verleiht Lakmus eine weinrothe Färbung, welche durchaus verschieden ist von derjenigen, welche die starken Säuren diesem Indicator geben, und sogar weniger lebhaft ist als die durch Kohlensäure hervorgerufene. Die Alkalimetall-Borate, sogar die sauren, wie z. B. Borax, zeigen gegenüber Lakmus alkalische Reaction.

Methylorange[4]) (Poirrier's Orange III) wird von Borsäure nicht geröthet, welche andererseits auf Tropäolin 000 (Poirrier's Orange II)[5]) wie eine Säure reagirt.

Phenolphtaleïn reagirt nicht deutlich mit Borsäure und Boraten[6]); die Einwirkung ist verschieden, je nach der Verdünnung und Temperatur[7]).

Rosolsäure ist in Anwesenheit von Borsäure gleichfalls nicht verwendbar[8]). Dagegen werden Resazurin und besonders Paranitrophenol von Borsäure in verdünnter Lösung nicht oder wenig verändert.

— Der Borsäure kommt hingegen eine ihr allein eigenthümliche

---

[1]) Berg: *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 25.

[2]) Dieses von Rose (*Pogg. Ann.* **80** (1850), 262) stammende Verfahren ist von Schaffgotsch (*Pogg. Ann.* **107** (1859), 427) näher untersucht.

[3]) L. cit.

[4]) R. T. Thomson: *Proc. of the Philos. Soc. Glasgow* **14** (1883), 73; *Ch. N.* **47** (1883), 135; A. Joly: *C. r.* **100** (1885), 103; J. Mc. Glashan: *Ch. N.* **58** (1888), 175; Finot: *Bull. Soc. ch.* **50** (1888), 659.

[5]) H. N. Morse und W. M. Burton: *Am. ch. J.* **10** (1888), 154; G. A. L Roy: *Bull. Soc. ind. de Rouen* **21** (1893), 62.

[6]) A. Joly: l. cit.; R. T. Thomson: l. cit.

[7]) De Koninck: Nicht veröffentlichte Beobachtung.

[8]) R. T. Thomson: l. cit., S. 176.

Eigenschaft zu (vergl. § 1893, Nr. 4), nämlich diejenige, mit Glycerin und anderen mehrwerthigen Alkoholen[1]), ganz besonders Mannit[2]), und selbst Phenolen, besonders Pyrogallol, Verbindungen mit deutlich saurer Reaction zu bilden, welche sich — wenn der Alkohol in genügender Menge vorhanden ist — mit Alkalien zu bestimmten Körpern von neutraler Reaction gegenüber den Indicatoren, namentlich Phenolphtaleïn, vereinigen[3]). Die Borsäure ist hinsichtlich ihrer Acidität noch bei $^1/_{20000}$[4]) empfindlich gegen Mannit.

Reine Borsäure, in nicht zu stark concentrirter Lösung, ist auf ein Gemisch von Kaliumjodid und -Jodat ohne Einwirkung[5]) (vergl. § 361); bei Gegenwart von Glycerin und namentlich Mannit[6]) reagirt sie hingegen mit diesem Gemisch, zwar langsam aber vollständig (siehe § 1897e). Diese Eigenschaften der Borsäure ermöglichen eine alkalimetrische oder acidimetrische Bestimmung derselben.

1897b. I. **Indirect, durch Alkalimetrie.** Liegt ein bestimmtes einheitliches Borat, z. B. Borax oder gewisse natürliche Borate, vor, so kann man dessen Gehalt an Borsäure durch die einfache Bestimmung der Base ermitteln. Hierbei sind zwei Fälle zu beachten:

1. Das Borat ist wasserlöslich. Nach Zusatz eines geeigneten Indicators, vorzüglich Methylorange[7]) oder Paranitrophenol[8]), zur Boratlösung titrirt man mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist, unter Benutzung von Lakmus, schon von Gay-Lussac[9]) für die Bestimmung des Borax angewendet worden. Augenscheinlich kann hier auch Zurücktitration Anwendung finden, indem das Borat mit Säure im Ueberschuss behandelt und dieser Ueberschuss durch Ammoniak oder fixes Alkalihydrat bestimmt wird[10]). Der Borax, welchen kein Autor

[1]) L. Vignon: *Ann. de ch. et de phys.* [5] **2** (1874), 433; G. Bouchardat: ebend. [5] **6** (1875), 100; D. Klein: *J. de pharm. et de chim.* [4] **28** (1878), **173**; *C. r.* **86** (1878), 826; *Bull. Soc. ch.* [2] **29** (1878), 195 u. 357; A. Senier und A. J. G. Lowe: *Pharm. J. and Trans.* [3] **8** (1877/78), 819; W. R. Dunstan: ebend. [3] **13** (1882/83), 257; R. Sulzer: *Deutsch-amer. Apothek.-Z.* **7** (1886), 596; C. Jehn: *Arch. der Pharm.* [3] **25** (1887), 250; Lambert: *C. r.* **108** (1889), 1016.

[2]) L. C. Jones: *Z. anorg. Ch.* **21** (1899), 169.

[3]) Lambert: *C. r.* **108** (1889), 1017.

[4]) D. Klein: l. cit.

[5]) Furry: *Am. ch. J.* **6** (1884), 341; P. Georgievic: *J. prakt. Ch.* [N. F.] **38** (1888), 118; L. C. Jones: *Z. anorg. Ch.* **20** (1899), 212; L. Barthe: *J. de pharm. et de chim.* [5] **29** (1894), 163.

[6]) L. C. Jones: *Z. anorg. Ch.* **20** (1899), 212 und **21** (1899), 169.

[7]) A. J. Cohn (*Indicators and Testpapers*, New York 1899, S. 150) empfiehlt auch Resazurin (siehe § 320a), welches jedenfalls besser ist als Lakmus.

[8]) De Koninck: Nicht veröffentlichte Versuche. Paranitrophenol hat Methylorange gegenüber den Vortheil, dass man es leicht rein im Handel beziehen kann. 1 Th. wird in 100 Th. Alkohol (50procentig) gelöst.

[9]) Gay-Lussac: *Ann. de ch. et de phys.* [2] **40** (1829), 398.

[10]) A. Joly: l. cit.

für diesen Zweck vorgeschlagen hat, scheint hier ganz besonders angezeigt (vergl. § 349).

2. Das Borat ist wasserunlöslich. In diesem Falle muss man die Zurücktitration anwenden, nachdem man das Borat in einer im Ueberschuss bemessenen, bekannten Menge Salzsäure aufgelöst hat.

Dieses Verfahren ist für die Untersuchung des Ulexits (Calcium-Natrium-Borat) vorgeschlagen worden[1]).

Das Verfahren ist natürlich nur dann anwendbar, wenn das Borat nicht von Carbonaten oder anderen Substanzen begleitet ist, welche, mehr oder weniger wie eine Basis auf die Salzsäure wirkend — z. B. die dreibasischen Phosphate —, einen Theil der Säure beanspruchen würden.

Andere Indicatoren als Methylorange oder Lakmus sind von verschiedenen Autoren vorgeschlagen[2]).

Man hat für die Bestimmung der Borsäure durch Zurücktitriren auch die Anwendung der Jodometrie vorgeschlagen[3]).

1897 c. II. **Durch unmittelbare differentielle Acidimetrie.** Das Verfahren besteht in Folgendem: Die durch Salzsäure oder Schwefelsäure deutlich angesäuerte Boratlösung (so weit angesäuert, dass alle Borsäure frei gemacht ist), welche von anderen Metallen als denjenigen der Baryum- und Kaliumgruppe frei sein muss, wird, nöthigenfalls, durch Kochen von Kohlensäure befreit. Um eine Verflüchtigung von Borsäure zu verhindern, wird die Operation in einem Kolben mit Rückflusskühler vorgenommen. Die saure Lösung wird in zwei gleiche Theile getheilt; in dem einen bestimmt man die der starken Säure entsprechende Acidität mit Hülfe von titrirter Natronlauge und Methylorange, in dem anderen die Gesammt-Acidität (starke Säure + Borsäure) mittels derselben — von Carbonat freien — Natronlauge und eines Indicators, welcher auch für die Borsäure empfindlich ist. Hierzu hat man Lakmus[4]), Orceïn[5]), Tropäolin 000[6]) und Blau CLB[7]) vorgeschlagen. Phenolphtaleïn ist nicht geeignet.

Die Differenz zwischen den beiden Titrations-Resultaten giebt die leicht zu berechnende, der Borsäure entsprechende Acidität an.

Um befriedigende Resultate zu erhalten, muss der Operirende ein genaues Auge für den Farbenumschlag der angewendeten Indicatoren haben.

---

[1]) H. Gilbert: *Z. angew. Ch.* **1893**, 532.

[2]) F. Parmentier: *C. r.* **113** (1891), 41; J. Wolff: *C. r.* **130** (1900), 1128 C. Schwarz: *Pharm. Z.* **32** (1887), 562; L. Barthe: l. cit.; H. N. Morse und W. M. Burton: l. cit.; A. J. Cohn: l. cit.

[3]) L. Barthe: l. cit.

[4]) Jay und Dupasquier: *Mon. sc. de Quesneville* [4] **9** (1895), 709; *C. r.* **121** (1895), 260; *Bull. Soc. ch.* [3] **13** (1895), 877.

[5]) F. Parmentier: l. cit.

[6]) G. A. Le Roy: l. cit.

[7]) Auch Poirrier's lösliches Blau und Blau C4B genannt. R. Engel: *C. r.* **102** (1886), 214 u. 262; *Ann. de ch. et de phys.* [6] **8** (1886), 564.

Er wird daher gut thun, den Titer der acidimetrischen Lösung experimentell mit Borax oder Borsäure zu bestimmen, welche beide rein und in Lösung haltbar zu erhalten sind.

1897 d. III. **Durch Acidimetrie unter dem Einflusse von Glycerin oder Mannit**[1]). Dieses im Allgemeinen und mit Recht dem vorigen vorgezogene Verfahren weicht von demselben nur hinsichtlich des Glycerin- oder Mannit-Zusatzes zur Aciditäts-Verstärkung der Borsäure wesentlich ab. Die Borsäure reagirt unter diesen Bedingungen deutlich auf Phenolphtaleïn, welchem man daher als Indicator den Vorzug giebt. Die Empfindlichkeit der Endreaction ist ausreichend, wenn man für Anwendung einer carbonatfreien Titrirlauge Sorge trägt, in welchem Falle auch die Gegenwart von Methylorange statthaft und damit auch das Arbeiten mit nur einer Substanzprobe ermöglicht ist. Nichts hindert jedoch — und wir glauben, das ist vorzuziehen —, mit zwei gleichen Volumentheilen der Lösung (wie im vorigen Verfahren) zu arbeiten, wie nachstehend beschrieben.

Die Boratlösung wird ebenso hergestellt wie für die unmittelbare acidimetrische Bestimmung (siehe § 1897 c), unter Vermeidung zu grosser Verdünnung, und ebenfalls in zwei Theile getheilt, in deren einem man die Acidität unter Benutzung von Methylorange bestimmt. Der zweite Theil wird durch Zugabe eines dem für den ersten Theil gebrauchten gleichen Volumens Alkalihydrat-Lösung neutralisirt, mit Phenolphtaleïn und darauf mit Glycerin oder Mannit versetzt, deren Menge im Verhältniss zur Borsäure um so grösser sein muss, je grösser die Verdünnung ist. Auf 1,5 gr Borax, in 60—80 cc Wasser gelöst, fügt man 50 cc Glycerin[2]) hinzu; bei Anwendung von Mannit setzt man davon mehr oder weniger bis zur Sättigung zu, nämlich etwa 10—15 gr für 50 cc der Boratlösung[3]). Alsdann titrirt man mit Natronlauge bis zur Rosafärbung des Phenolphtaleïns.

Man vergewissere sich, dass die angewandte Menge Glycerin oder Mannit ausreicht, indem man noch 10 cc des ersteren oder ein paar Gramm des letzteren hinzufügt und beobachtet, ob die Alkalität der titrirten Lösung bestehen bleibt; im entgegengesetzten Falle fährt man mit der Titrirung (dem Zulaufenlassen von Alkalihydrat-Lösung) fort, bis zum Auftreten einer nach wiederholter Zugabe von Glycerin oder Mannit beständigen Färbung.

---

[1]) R. T. Thomson: *J. Soc. of chem. Ind.* **12** (1893), 432; L. Barthe: l. cit.; G. Jörgensen: *Nord. farmaceutisk Tidskrift* **1895**, 213; *Z. angew. Ch.* **1897**, 5; M. Hönig und G. Spitz: *Z. angew. Ch.* **1896**, 549; Vadam: *J. de pharm. et de chim.* [6] **8** (1898), 109; T. S. Gladding: *J. Am. ch. Soc.* **20** (1898), 288; A. Beythieu und H. Hempel: *Z. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-M.* **2** (1899), 842; G. W. Sargent: *J. Am. ch. Soc.* **21** (1899), 858; L. C. Jones: *Z. anorg. Ch.* **20** (1899), 212; J. Wolff: *C. r.* **130** (1900), 1128; Lührig: *Pharm. Centrh.* **42** (1901), 50.

[2]) Hönig und Spitz: l. cit.

[3]) L. C. Jones: *Z. anorg. Ch.* **21** (1899), 169.

Wenn die angewandte Menge Glycerin oder Mannit von Anfang an genügend war, so ist der Farbenumschlag scharf; er vollzieht sich jedoch allmählich und undeutlich im anderen Fall.

1897e. IV. **Durch Jodometrie**[1]). Das Verfahren, wegen dessen Einzelheiten wir auf die Originalarbeit verweisen, besteht in Folgendem: Die ebenso wie in den vorhergehenden Verfahren bereitete saure Lösung wird neutralisirt, und zwar indem zunächst Kaliumjodid und -Jodat und darauf — bis zum genauen Verschwinden des ausgeschiedenen Jods — Natriumhyposulfit zugesetzt wird. Hierauf erfolgt die Zugabe von Mannit bis zur Sättigung, worauf die Reaction zwischen der frei gebliebenen Borsäure und der Jodidlösung stattfindet. Nach Zusatz von titrirter Hyposulfit-Lösung im Ueberschuss und Verlauf von 40—60 Minuten, welche zur vollständigen Reaction nöthig sind, titrirt man den Hyposulfit-Ueberschuss durch eine titrirte Jodlösung.

— Ausser den vorstehenden Verfahren sind für die titrimetrische Bestimmung der Borsäure noch Verfahren verschiedentlicher Art in Vorschlag gebracht, sie sind jedoch bis jetzt wenig geprüft; wir führen noch die folgenden an:

1897f. V. **Indirect, durch Bestimmung des frei gemachten Ammoniaks**[2]). Wird Borax mit einer Lösung von Ammoniumsalz, z. B. Ammonium-Chlorid oder -Nitrat, erhitzt, so reagirt er wie die in ihm enthaltene Basis, d. h. er setzt Ammoniak in Freiheit[3]):

$$Na_2B_4O_7 + 2\,NH_4NO_3 + 5\,H_2O = 2\,NaNO_3 + 4\,H_3BO_3 + 2\,NH_3.$$

Hieraus geht hervor, dass man Borsäure in Form von Borax (der frei von anderen Verbindungen basischer Reaction, namentlich von Carbonaten, selbst unlöslichen, sein muss) indirect bestimmen kann, indem man ihn in einem Destillations-Apparat bei Siedehitze mit einem Ammoniumsalz behandelt und das frei gewordene Ammoniak bestimmt (vergl. §§ 396 ff.).

Jedoch steht der Verallgemeinerung des Verfahrens die Schwierigkeit entgegen, die Borsäure quantitativ in Borax überzuführen. Den Autoren des Verfahrens ist dies gelungen, indem sie die nachfolgenden, von ihnen aufgefundenen und auf Genauigkeit geprüften Reactionen benutzen.

1. Die unlöslichen Borate, so z. B. die natürlichen Borate Pandermit, Ulexit etc., werden unter Bildung von Borax zersetzt, wenn man sie in feinster Suspension (erhalten durch Pulverisiren und Aufschlämmen) in eine siedende Lösung von Natriumbicarbonat[4]), durch welche ein Strom

[1]) L. C. Jones: *Z. anorg. Ch.* **21** (1899), 169.

[2]) M. Hönig und G. Spitz: *Z. angew. Ch.* **1896**, 551.

[3]) Bolley: *Ann.* **68** (1848), 112; K. Kraut: *Arch. der Pharm.* [2] **112** (1862), 25.

[4]) Man könnte zweifellos ebensogut neutrales Carbonat verwenden. (De Koninck.)

von Kohlendioxyd streicht, einträgt und darin während genügend langer Zeit (ca. 1 Std.) belässt[1]).

2. Aus den gleichzeitig Borax, ein Alkalicarbonat und Ammoniumnitrat enthaltenden Lösungen kann das Carbonat quantitativ durch Silbernitrat ausgefällt werden, während das Borat in Lösung bleibt. Nur muss darauf gesehen werden, dass die Flüssigkeit nicht länger als 10—15 Minuten mit dem Niederschlag in Berührung bleibt, da sich sonst Silbercarbonat auflöst. Eine schnelle Trennung erreicht man leicht durch partielle Filtration.

Betreffs der Destillation des Borax mit einem Ammoniumsalz haben die Verfasser festgestellt, dass, bei Anwendung einer dreifach grösseren Menge des letzteren als der Theorie entspricht, ein $^3/_4$stündiges Kochen in einem Wasserdampf-Strom genügt, um die gesammte Menge gebildeten Ammoniaks überzutreiben.

Nachstehend ein Beispiel, wie die Verfasser operirt haben, um ihr Verfahren auf die Analyse des Ulexits (Boronatrocalcit, Boraxkalk) anzuwenden:

15 gr des sehr fein pulverisirten Minerals werden während einer Stunde in einer siedenden, von einem Kohlendioxydstrom durchflossenen Lösung von 10 gr Natriumbicarbonat belassen. Nach dem Erkalten und Auffüllen auf 500 cc bringt man 100 cc des klaren Filtrats in einen 300 cc-Kolben, fügt 4,3 gr Ammoniumnitrat und 10%ige Silbernitrat-Lösung bis zum sicheren Aufhören der Fällung (ca. 60 cc) hinzu; unter lebhaftem Umrühren füllt man den Kolben mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut durch einander und entnimmt dem Filtrat 200 cc, entsprechend 2 gr des Minerals. Diese werden in einem Destillations-Apparat mit 2 gr Ammoniumchlorid zur Fällung des in Lösung gebliebenen Silbers versetzt und ohne vorherige Filtration des Silberchlorides der Destillation in einem Wasserdampf-Strom unterworfen. Das übergetriebene Ammoniak wird in einer bekannten Menge Salzsäure aufgefangen, deren Ueberschuss mittels Ammoniak oder einer anderen acidimetrischen Flüssigkeit bestimmt wird. 1 cc Normalsäure entspricht 70 mgr Borsäure-Anhydrid.

Man kann sich leicht die Vereinfachung vorstellen, deren dieses Verfahren für die Bestimmung der Borsäure und der löslichen Borate fähig ist.

Andererseits scheint Nichts der alkalimetrischen Bestimmung des erhaltenen Borates nach Gay-Lussac (§ 1897b, Nr. 1) entgegenzustehen; nöthigenfalls fällt man zuvor das Silber durch Natriumchlorid. Die Verfasser erwähnen hiervon nichts.

1897g. VI. **Durch Kaliumpermanganat**[2]). Das Verfahren besteht

[1]) Die Zersetzung der Borate könnte wahrscheinlich durch vorhergehendes Schmelzen mit Soda erleichtert werden. (De Koninck.)

[2]) E. F. Smith: *Am. ch. J.* **4** (1882), 279.

darin, die von Säure — wenigstens starker Säure — freie Boratlösung durch ein im Ueberschuss abgemessenes Volumen titrirter Manganosulfat-Lösung unter Zugabe eines dem Gesammt-Flüssigkeits-Volumen nahezu gleichen Volumens Alkohol zu fällen, den entstandenen Manganoborat-Niederschlag abzufiltriren und im Filtrat, nach Verjagung des Alkohols durch Abdampfen, das überschüssige Manganosulfat durch Kaliumpermanganat zu bestimmen (vergl. §§ 633 ff.).

Das Verfahren bedarf der Prüfung und ist auf kleine Mengen nicht anwendbar.

1897 h. VII. **Durch Baryumhydrat**[1]). Giesst man Baryumhydrat-Lösung in eine Borsäure-Lösung, so bleibt diese zuerst klar, trübt sich aber alsbald in dem Maasse, wie der Baryumhydrat-Zusatz wächst, bis zu einem Maximum; bei weiterem Zusatz vermindert sich die Trübung, um schliesslich ganz zu verschwinden.

Das Ende dieser Reaction markirt sich ziemlich deutlich.

Der Baryumborat-Niederschlag scheint der Formel BaB_2O_4 zu entsprechen; jedoch ist es rathsam, den Titer der Baryumhydrat-Lösung nicht nach dieser Formel zu berechnen, sondern ihn experimentell, und zwar am besten durch Vergleichung mit reiner Borsäure, zu ermitteln.

Dieses Verfahren, dessen Anwendung auf die Borate complicirt ist, hat sich nicht eingebürgert.

Scheidungsverfahren.

1898. Die bei der Bestimmung der Borate gemachten Angaben (§§ 1894 ff.) werden genügen, um die Bestimmung des Bors in Gegenwart derjenigen Metalle und Metalloide, welche ihm bei der von uns gewählten Eintheilung unseres Buches vorausgehen, ausführen zu können. Wir haben nur noch einige Worte über die Bestimmung der wichtigsten Bestandtheile, welche Begleiter des Bors zu sein pflegen, in Gegenwart dieses Elementes anzufügen. Im Allgemeinen wird die Borsäure, wenn nicht durch Differenz, in einer besonderen Probe bestimmt.

Borat und Phosphat.

1899. Die Substanz wird, nachdem sie von anderen Metallen als denjenigen der Alkalien, nöthigenfalls durch Schmelzen mit Alkalicarbonat, befreit ist, mit Magnesiummixtur behandelt; der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak und einige Tropfen der Magnesiummixtur wieder gefällt, um ihm Spuren von mitgerissenen Boraten zu entziehen. In den vereinigten Filtraten kann man die Borsäure als Magnesiumborat bestimmen (§ 1895).

Die Phosphorsäure kann bei Anwesenheit von Borsäure als Phosphomolybdat gefällt werden.

---

[1]) H. Will: *Arch. der Pharm.* [3] **25** (1887), 1101.

Borat und Sulfat.

1900. Man fällt das Sulfat durch Baryumchlorid in Gegenwart von Salzsäure und bestimmt in dem Filtrate, nach Entfernung des Baryums durch Schwefelsäure oder ein Alkalicarbonat, das Borat, wenn man nicht vorzieht, es in einer zweiten Probe zu bestimmen.

Borat und Fluorid.

1901. Man fällt die Lösung, welche nur Alkalimetalle und Calcium enthalten darf, durch Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss und Calciumacetat (§ 1582) in erheblichem Ueberschuss, in welchem das Calciumborat löslich ist. Das Fluor wird als Calciumfluorid bestimmt.

Die geringe Menge von Calciumborat, welche von dem Fluoride und Carbonate mitgerissen wird, wird mit letzterem bei der Behandlung mit Essigsäure gelöst (§ 1582).

Die Borsäure muss durch einen directen Versuch als Kaliumborofluorid (§ 1894) bestimmt werden, wenn man nicht, in Rücksicht auf die Umständlichkeit des Verfahrens, die Differenzbestimmung vorzieht.

Borat und Chlorid.

1902. Das Chlorid wird in Gegenwart von Borat in der sauren Lösung, welche so verdünnt sein muss, dass die Borsäure gelöst bleibt, durch Silbernitrat bestimmt.

In dem Filtrate kann die Borsäure bestimmt werden, nachdem der Silberüberschuss durch Salzsäure entfernt worden ist.

Man kann auch in besonderen Proben das Borat direct und das Chlorid titrimetrisch durch Alkalisulfocyanid bestimmen.

Borsäure und Alkalimetalle.

1903. Wenn die Substanz nur ein Alkalimetall enthält (z. B. bei der Prüfung des Borax), so kann man dieses bestimmen, indem man die Substanz mit Salzsäure behandelt, den Säureüberschuss durch Abdampfen auf dem Wasserbade verjagt und das Chlor im Rückstande bestimmt.

Unter diesen Umständen wird das Metall vollständig in Chlorid übergeführt, welchem Borsäure beigemischt bleibt.

Noch einfacher kann man das Metall alkalimetrisch bestimmen (siehe § 1897b, Nr. 1).

Borsäure und Magnesium.

1904. I. **Durch Ammoniumphosphat.** Die Gegenwart von Borsäure ist der Bestimmung des Magnesiums durch Fällung als Ammonium-Magnesium-Phosphat nicht hinderlich.

1905. II. **Durch Natriumcarbonat.** Man verfährt wie bei der Scheidung von den Metallen der Baryumgruppe (siehe § 1907), nur kann

man nicht Ammoniumcarbonat anwenden und dürfen Ammoniumsalze überhaupt nicht vorhanden sein.

Borsäure und die Metalle der Baryumgruppe.

1906. I. **Durch Schwefelsäure.** Das Baryum kann leicht durch Fällung mittels Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat abgeschieden werden; ebenso können Strontium und Calcium durch Schwefelsäure und Alkohol als Sulfate gefällt werden.

War die Flüssigkeit genügend verdünnt, so bleibt die Borsäure in Lösung.

1907. II. **Durch ein Alkalicarbonat.** Man fällt die drei Metalle als Carbonate durch im Ueberschuss zugesetztes Ammoniumcarbonat oder auch fixes Alkalicarbonat, oder man schmilzt die Substanz mit Natrium - Kalium - Carbonat und nimmt die Masse mit Wasser auf.

Borsäure und Calcium.

1908. Man kann das Calcium in der salzsauren Lösung der Substanz durch Ammoniumoxalat und Ammoniak fällen.

Borsäure und andere Metalle.

1909. Alle Metalle, welche als Sulfide fällbar sind, können in dieser Form von der Borsäure geschieden werden, sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung.

Die Scheidung von der Mehrzahl der Metalle lässt sich auch durch Alkalicarbonate, welche auf nassem oder trockenem Wege angewandt werden (§ 1907), bewerkstelligen.

Blei kann durch Schwefelsäure gefällt werden.

Die Metalle, welche durch Elektrolyse fällbar sind, können durch dieses Mittel auch in Gegenwart von Borsäure, welche gelöst bleibt, bestimmt werden. Im Allgemeinen ist auch die Gegenwart der Borsäure einer titrimetrischen Bestimmung der Metalle, welche überhaupt titrimetrisch bestimmt werden können, nicht hinderlich.

Capitel XVI.

Vierwerthige Metalloide.

Silicium.[1]

Eigenschaften der Silicide.

1910. Ueber die Natur und Zusammensetzung der Silicide ist, wie über die Phosphide (§ 1820), wenig bekannt. Wie diese letzteren findet man sie in manchen technisch wichtigen Legirungen und ganz speciell im Roheisen. Ferrosilicum mit 50 % oder mehr Silicium findet man im Handel.

1*. Mit Salpetersäure und den anderen oxydirenden Lösungsmitteln behandelt, geben die Silicide, wenn hierdurch angreifbar, Kieselsäure, welche sich auflöst oder in gelatinösem Zustande ausscheidet.

2. Mit alkalischen Flussmitteln geschmolzen, bilden sie Alkalisilicat.

3. Fein gepulvert und an der Luft erhitzt, werden sie unter Bildung von Silicat oxydirt.

4*. In einem trockenen Chlorstrome erhitzt, werden sie zersetzt; das Silicium verbindet sich mit dem Chlor zu Siliciumchlorid, $SiCl_4$, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, jedoch schon bei 59° C. siedet und daher von dem Gasstrome fortgeführt wird.

Bestimmung der Silicide.

1911. Wenn das Silicium als Metallsilicid vorhanden ist, so wird es als Kieselsäure bestimmt, nachdem es oxydirt worden ist. Die Oxydation kann durch verschiedene Mittel bewirkt werden:

1912. 1tes Mittel. Auf nassem Wege. Man lässt auf das Silicid ein oxydirendes Lösungsmittel (Salpetersäure, Königswasser, Salz-

[1]) Reines Silicium in elementarem Zustande findet man wohl in Sammlungen chemischer Präparate; in analytischer Hinsicht hat es wenig Wichtigkeit. Möglicherweise enthalten es auch manche Roheisensorten in ungebundenem Zustande. Ueber Zusammensetzung und Analyse des im elektrischen Ofen fabricirten Siliciums siehe B. Neumann: *Ch.-Z.* **24** (1900), 869 u. 888.

säure und Kaliumchlorat) einwirken und dampft nach beendeter Zersetzung zur Trockne. Um die entstandene Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen, erhitzt man den Rückstand einige Zeit bei 120° C. (siehe § 1922).

Denselben Zweck erreicht man auch, wenn man zu der Nitratlösung Schwefelsäure setzt und so lange abdampft, bis dicke weisse Schwefelsäure-Nebel auftreten[1]).

In beiden Fällen nimmt man den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, sammelt die Kieselsäure auf einem Filter und wägt sie nach dem Glühen.

1912a. 2tes Mittel. Durch oxydirendes Schmelzen. Das fein vertheilte Silicid wird in einem Platintiegel mit Soda und Salpeter oder Natriumsuperoxyd[2]) geschmolzen. Die geschmolzene Masse, welche das Silicium in Form von Alkalisilicat enthält, wird wie das Product der Aufschliessung der Silicate behandelt (§ 1925).

1913. 3tes Mittel. Durch trockenes Chlor. Man erhitzt die Substanz in einem Strome von trockenem und sauerstofffreiem Chlor[3]) und fängt das Siliciumchlorid, ebenso wie das überschüssige Gas, in einer Lösung von ganz reinem Alkalihydrat auf; es bildet sich Alkalisilicat, in welchem man dann die Kieselsäure bestimmt (§ 1922).

Das angewandte Chlor muss vollkommen trocken und frei von Sauerstoff sein; um es ganz von Feuchtigkeit zu befreien, leitet man es entweder über Phosphorsäure-Anhydrid oder besser durch ein Rohr, welches mit scharf ausgeglühter Holzkohle beschickt ist, wodurch gleichzeitig Sauerstoff in Kohlenoxyd verwandelt wird. Bevor man den Gasstrom zu dem Silicide gelangen lässt, leitet man ihn einige Minuten nur durch das Kohlenrohr. Ohne diese Vorsicht könnte Silicium in nichtflüchtiges Siliciumdioxyd umgewandelt werden; dasselbe würde der Fall sein, wenn nicht vor dem Erhitzen die Luft vollständig aus dem Apparate vertrieben ist.

Dieses Mittel wendet man vorzugsweise an, wenn in dem Silicide Silicate, z. B. im Roheisen Schlacken enthalten sind; letztere werden von dem Chlorgase nicht angegriffen und können in dem Rückstande besonders bestimmt werden (vergl. § 1933).

Scheidungsverfahren.

1914. Alle Scheidungen des Silicid-Siliciums von den Stoffen, welche neben ihm vorhanden sein können, mit Ausnahme der Silicate (vergl. den Schluss des § 1913), geschehen in der Weise, dass das Silicium durch eins der soeben bezeichneten Mittel oxydirt

---

[1]) Drown und Shimer: *Ch. N.* **42** (1880), 299; A. Ziegler: *Ch.-Z.* **13** (1889), 562.

[2]) C. Ramorino: *Mon. sc. de Quesneville* [4] **16** (1902), I, 18.

[3]) R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **4** (1865), 72; De Koninck und Ghilain: *R. univ. d. M.* [2] **2** (1877), 340.

und das Oxydationsproduct nach den bei den Silicaten angegebenen Verfahren behandelt wird. Die Scheidung eines Silicides von einem Phosphate kann durch trockenes Chlor, wie die Scheidung von einem Silicate (§ 1933), ausgeführt werden.

Eigenschaften des Siliciumdioxyds oder Kieselsäure-Anhydrids.

1915. 1. Das Siliciumdioxyd, als Kieselsäure-Anhydrid oft kurzweg Kieselsäure oder wasserfreie Kieselsäure genannt — im Gegensatze zu den Kieselsäuren, welche als hydratische oder gelatinöse Kieselsäuren bezeichnet werden — tritt in verschiedenen Formen auf. Von ihnen sind nur das natürliche krystallisirte Anhydrid (Quarz) und das amorphe Anhydrid, welches man durch Trocknen und Glühen der Kieselsäuren erhält, von Wichtigkeit (siehe auch Nr. 4, Tridymit).

In allen seinen verschiedenen Formen ist das Kieselsäure-Anhydrid farblos; es ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, in Wasser und in den gewöhnlichen Säuren unlöslich, bei den Temperaturen und Umständen, welche im Verlaufe einer Analyse vorkommen, nicht flüchtig[1]).

2*. Mit Flusssäure oder Ammoniumfluorid behandelt, wird das Kieselsäure-Anhydrid in gasförmiges Siliciumfluorid umgewandelt:

$$SiO_2 + 4\,HFl = SiFl_4 + 2\,H_2O.$$

3. Chlor und gasförmiger Chlorwasserstoff sind ohne Einwirkung auf dasselbe.

4*. Eine concentrirte und siedende Lösung von Natriumcarbonat löst das amorphe Kieselsäure-Anhydrid, während sie das krystallinische Anhydrid (Quarz) nicht merklich angreift, wenn es nicht ausserordentlich fein gepulvert ist[2]). Das amorphe, lösliche Anhydrid wird durch Glühen bei hoher Temperatur in Folge seiner Umwandlung in krystallisirte Kieselsäure (Tridymit)[3]) unlöslich.

5. Durch Schmelzen mit einem Alkalicarbonat giebt das Siliciumdioxyd (wie auch die hydratischen Kieselsäuren) Alkalisilicat, welches in Wasser löslich ist und durch Säuren zersetzt wird (siehe § 1916, Nr. 2).

6. Mit wenig Alkalicarbonat an einem Platindrahte erhitzt, giebt Kieselsäure-Anhydrid eine farblose, glasige Perle.

---

[1]) Ueber die Flüchtigkeit der Kieselsäure siehe Cramer: *Z. angew. Ch.* **1892**, 484; Moissan: *C. r.* **116** (1893), 1122; über das Schmelzen derselben Ste.-Claire Deville: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **46** (1856), 202.

[2]) Vergl. G. Lunge und C. Millberg: *Z. angew. Ch.* **1897**, 393 u. 425.

[3]) Rammelsberg: *Leitfaden f. d. quant. chem. Analyse*, 4. Aufl. (1886), 128; 5. Aufl. (1897), 281.

7. Mit Borax erhält man eine farblose, durchsichtige Perle; dagegen verglast Phosphorsalz das Kieselsäure-Anhydrid nicht: beim Erhitzen mit diesem Reagens bleibt es in der Masse suspendirt.

8. Mit Cobaltonitrat befeuchtet und auf hohe Temperatur erhitzt, giebt Siliciumdioxyd eine hellblaue, unschmelzbare Masse (vergl. § 553, Nr. 15).

Eigenschaften der Kieselsäuren und der in Wasser löslichen Silicate.

1916. 1. Die einzigen in Wasser löslichen Silicate sind die Alkalisilicate; ihre Lösung hat ausgesprochen alkalische Reaction.

2*. Säuren, besonders Salzsäure, zersetzen die Alkalisilicate leicht[1]); es bildet sich farblose, gelatinöse, durchscheinende Orthokieselsäure, welche in Wasser und in Säuren etwas löslich ist. Oft entsteht auf Zusatz von Säure unmittelbar kein Niederschlag, aber nach einiger Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einer gelatinösen Masse:

$$Na_4SiO_4 + 4\,HCl = 4\,NaCl + H_4SiO_4.$$

Kohlensäure bewirkt diese Zersetzung ebenfalls:

$$K_4SiO_4 + 4\,H_2O + 4\,CO_2 = H_4SiO_4 + 4\,KHCO_3.$$

3*. Ammoniumchlorid ruft in den Lösungen der Alkalisilicate einen Niederschlag von Kieselsäure hervor, in Folge der Nichtexistenz von Ammoniumsilicaten:

$$K_4SiO_4 + 4NH_4Cl = 4\,KCl + H_4SiO_4 + 4\,NH_3.$$

Die in dieser Weise gefällte Kieselsäure hat ein anderes Aussehen als die durch Säuren gefällte; sie scheidet sich in Form weisser Flocken ab.

4. Ammoniumcarbonat fällt die Kieselsäure ebenfalls fast vollständig aus einer Lösung von Alkalisilicat; setzt man zu dem von dem Kieselsäure-Niederschlage getrennten Filtrate eine ammoniakalische Zinkhydrat-Lösung und kocht dann bis zum Austreiben des Ammoniaks, so wird der Rest der Kieselsäure in Zinksilicat übergeführt und als solches mit dem Ueberschusse von Zinkhydrat gefällt.

5. Wird die gelatinöse Orthokieselsäure bei mässiger Wärme oder über Schwefelsäure[2]) getrocknet, so geht sie in pulvrige Metakieselsäure, H_2SiO_3, über:

$$H_4SiO_4 = H_2SiO_3 + H_2O.$$

Die Metakieselsäure verliert durch Trocknen bei 100—110° C. Wasser und bildet eine Trikieselsäure, $H_2Si_3O_7$, welche in Wasser und in Säuren unlöslich ist:

$$3\,H_2SiO_3 = H_2Si_3O_7 + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Siehe L. Doveri: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **21** (1847), 40.

[2]) R. Meldrum: *Ch. N.* **78** (1898), 235.

Bei einer noch höheren Temperatur verliert sie die Elemente des Wassers vollständig und giebt amorphes Kieselsäure-Anhydrid.

Wenn man in dieser Weise, durch Trocknen, die gewöhnliche Orthokieselsäure in Trikieselsäure oder in Anhydrid umwandelt, so bezeichnet man, nach einem eingeführten Sprachgebrauche, diese Vornahme als „Unlöslichmachen der Kieselsäure".

6. Silbernitrat ruft in Silicatlösungen, welche von einem Alkalihydrat-Ueberschusse frei sind, einen gelben Niederschlag von Silbersilicat hervor, welcher in Wasser wenig oder gar nicht löslich, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. In sehr verdünnter Lösung ist der Niederschlag graubraun (basisches Silicat oder Silberoxyd; vergl. § 1893, Nr. 8).

7. Calcium-, Baryum- und Magnesium-Salze geben weisse Niederschläge, welche in Salzsäure löslich sind.

8. Alle Salze der schweren Metalle geben mit löslichen Silicaten Niederschläge, welche Gemische von Kieselsäure und Hydraten oder Oxyden sind, oder sich wie solche verhalten.

Eigenschaften der in Wasser unlöslichen Silicate.

1917. 1. Von den in Wasser unlöslichen Silicaten werden eine Anzahl durch die gewöhnlichen Säuren zersetzt (z. B. die meisten Zeolithe), während andere (z. B. der Orthoklas) von diesen Säuren gar nicht oder nur wenig angegriffen werden. Eine bestimmte Grenzscheide zwischen diesen beiden Classen giebt es nicht.

2*. Die durch Säuren zersetzbaren Silicate scheiden, wenn sie fein gepulvert mit Salzsäure behandelt werden, die Kieselsäure in gelatinöser oder in mehr oder weniger pulvriger Form ab, je nach der Art des Silicates. Verjagt man die Säure durch Abdampfen und nimmt das eingetrocknete Product mit etwas Salzsäure und dann mit Wasser auf, so bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück (§ 1916, Nr. 5).

Der Zusatz von Salzsäure bei diesem Aufnehmen ist erforderlich, damit basische Salze, welche sich während des Abdampfens unter der Einwirkung von Wasser gebildet haben könnten, gelöst werden.

3. Durch Behandlung mit Flusssäure werden die Silicate zu Fluoriden — Metallfluorid und Siliciumfluorid — umgewandelt, und diese verbinden sich in bestimmten Proportionen zu Silicofluoriden:

$$Mg_2SiO_4 + 8\,HFl = MgSiFl_6 + MgFl_2 + 4\,H_2O;$$
$$CaSiO_3 + 6\,HFl = CaSiFl_6 + 3\,H_2O;$$
$$K_2Al_2Si_6O_{16} + 32\,HFl = K_2SiFl_6 + Al_2Si_3Fl_{18} + 2\,SiFl_4 + 16\,H_2O.$$

Wird das Product mit Schwefelsäure behandelt, so erhält man Metallsulfate, und Siliciumfluorid und Fluorwasserstoff entweichen:

$$MgSiFl_6 + H_2SO_4 = MgSO_4 + SiFl_4 + 2\,HFl.$$

Flusssäure und Schwefelsäure können durch ein Gemisch von

Ammoniumfluorid und Schwefelsäure, in welchem letztere im Ueberschusse vorhanden ist, ersetzt werden.

Auch Ammoniumfluorid allein greift die Silicate an.

4*. Alle Silicate geben, wenn sie mit einem Carbonate der fixen Alkalien (5—6 fache Menge) in einem Platintiegel geschmolzen werden, eine Masse, welche das Silicium als Alkalisilicat enthält. Nimmt man diese Masse mit siedendem Wasser auf, so wird das Silicat gelöst, und man erhält einen Rückstand, welcher fast alle anderen Metalle als Oxyde oder als Carbonate enthält:

$$Mg_2SiO_4 + 2KNaCO_3 = K_2Na_2SiO_4 + 2MgO + 2CO_2.$$

Nimmt man die Masse mit einer Säure auf und behandelt sie dann, wie in Nr. 2 angegeben ist, so erhält man schliesslich Kieselsäure-Anhydrid.

5. Durch Schmelzen mit basischem Wismuthnitrat werden die Silicate durch das Wismuthoxyd, welches als Product der Zersetzung des Nitrates entsteht, in basische Silicate umgewandelt. Behandelt man die geschmolzene Masse mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine Lösung, welche nach Abdampfen und Aufnehmen mit derselben Säure die Kieselsäure als Rückstand hinterlässt. Bleioxyd, Kalk und Baryt sowie die entsprechenden Carbonate wirken in gleicher Weise.

6*. Durch Erhitzen mit einer Phosphorsalz-Perle werden die Silicate zersetzt. Das entstandene Kieselsäure-Anhydrid schwimmt in der Perle und behält mehr oder weniger die Form des dem Versuche unterworfenen Bruchstückes von Silicat (Kieselskelett).

Von Borax werden die Silicate vollständig gelöst (§ 1915, Nr. 7).

Bestimmung des Kieselsäure-Anhydrids.

1918. I. **Durch Auflösen der fremden Stoffe.** Wenn Kieselsäure-Anhydrid (Quarz oder amorphes Anhydrid) nur von in Wasser oder in Säuren löslichen Substanzen begleitet ist, so behandelt man die zu analysirende Substanz mit einem den Verhältnissen angepassten Lösungsmittel (Wasser, Salzsäure oder Schwefelsäure), sammelt den Rückstand auf einem Filter und wägt ihn nach dem Glühen[1]).

Enthielt die zu analysirende Substanz Quarz, so sind beim Glühen keine weiteren Vorsichtsmaassnahmen erforderlich; künstlich dargestelltes Anhydrid ist in Folge seiner sehr feinen Vertheilung leicht beweglich und es können schon durch die Luftbewegung, welche durch das Veraschen des Filters bewirkt wird, in Folge von Verstäubung Verluste eintreten. Man beugt dem am besten vor, wenn man den noch etwas

[1]) Bei der Analyse von Erzen und technischen Producten behandelt man oft die Substanz entweder mit Wasser, wenn ihr Hauptbestandtheil darin löslich ist (Glaubersalz, Steinsalz etc.), oder mit Salzsäure oder Königswasser (Eisenerze, Blenden etc.); den Rückstand, welcher gewöhnlich aus Kieselsäure und aus Silicaten besteht, bezeichnet man dann bei der Protokollirung des Analysenresultates als „unlöslichen Rückstand".

feuchten Niederschlag mit dem Filter in den Tiegel bringt und letzteres durch allmählich gesteigerte Temperatur ganz langsam verascht; auch thut man gut, den Tiegel bedeckt zu halten: so viel Luft, als zum Verbrennen der Filterkohle erforderlich ist, findet durch die Fuge zwischen Tiegel und Deckel stets Zutritt. Ferner muss das geglühte Siliciumdioxyd schnell und in bedecktem Tiegel gewogen werden, weil es, wohl in Folge seiner Porosität, sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

1919. II. **Durch Glühen oder Veraschen.** Wenn das Kieselsäure-Anhydrid nur mit flüchtigen oder verbrennlichen Stoffen (Ammoniumsalzen, Kohle u. s. w.) gemischt ist, so kann man diese durch Glühen bei Luftzutritt — event. im Chlor- oder Salzsäurestrom — entfernen und den zurückgebliebenen Rückstand direct wägen.

1920. III. **Durch Aufschliessen.** In den wenigen Fällen, in welchen keins der soeben bezeichneten Verfahren anwendbar ist, muss man die Substanz durch Schmelzen mit einem alkalischen Flussmittel aufschliessen. Man verfährt genau wie bei der Analyse eines durch Säuren nicht zersetzbaren Silicates (§§ 1925 u. 1926).

Bestimmung der Silicate[1]).

A. Durch Wägung.

1921. Um in Silicaten den Gehalt an Kieselsäure zu bestimmen, giebt es in Wirklichkeit nur ein Verfahren: es besteht darin, dass man das Silicat durch eine Säure zersetzt, die entstandene, mehr oder weniger lösliche Kieselsäure in in Säuren unlösliches Kieselsäure-Anhydrid überführt, dieses Anhydrid auf einem Filter sammelt, glüht und wägt.

Wenn wir dennoch mehrere Verfahren unterscheiden, so beziehen sich diese doch nur auf die verschiedenen Mittel, durch welche die Zersetzung der Silicate bewirkt werden kann und deren Wahl von der Natur des zu analysirenden Silicates und von den in ihm zu bestimmenden Stoffen abhängig ist.

Nur das letzte der in den folgenden Paragraphen beschriebenen Verfahren (§ 1929a) unterscheidet sich sowohl hinsichtlich des zur Zersetzung benutzten Apparates als auch der schliesslichen Bestimmungsform der Kieselsäure von den anderen.

1922. I. **Durch Salzsäure oder Salpetersäure.** Die von Salzsäure leicht und vollständig angreifbaren Silicate (Alkalisilicate, sehr basische oder stark hydratisirte Silicate) behandelt man mit dieser Säure, bis man beim Umrühren keine harten Körnchen mehr spürt; man erhält hierdurch, je nach der Natur des Silicates, mehr oder weniger lösliche und mehr oder weniger flockige Kieselsäure.

[1]) Ueber Silicat-Analyse siehe W. F. Hildebrand: *Prakt. Anleitung zur Analyse der Silikatgesteine nach den Methoden der geolog. Landesanstalt der Verein. Staaten* (Leipzig 1899), ferner A. Granger: *Rev. gén. de Ch. p. et appl.* **2** (1900), 92.

Die Flüssigkeit wird auf einem Wasserbade verdampft, am besten in einer Platinschale, wenn die Substanz nicht Nitrate oder andere Stoffe (z. B. Manganate) enthält, welche unter der Einwirkung von Salzsäure Chlor geben, welches den Apparat angreifen würde.

Den Abdampfrückstand erhitzt man auf 120—130°[1]), um die Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen, und durchfeuchtet ihn dann mit concentrirter Salzsäure, um die basischen Salze (von Aluminium, Eisen, Magnesium etc.), welche sich beim Eindampfen gebildet haben, wieder zu lösen. Schliesslich behandelt man die Masse mit warmem Wasser, wäscht die Kieselsäure zunächst mit schwach salzsaurem Wasser, wenn andere Metalle als die der Alkalien und der alkalischen Erden — besonders Eisen und Aluminium — vorhanden sind, später mit reinem Wasser aus, bringt alle Kieselsäure auf das Filter und wägt sie, nachdem sie unter den in § 1918 angegebenen Vorsichtsmaassregeln geglüht worden ist.

Es ist anzurathen, die Kieselsäure, bevor man sie auf das Filter bringt, nicht zu lange mit dem Wasser in Berührung zu lassen[2]). Filtriren und Auswaschen erleichtert man sich sehr, wenn man anfangs einigemal decantirt. Kleine Mengen der Kieselsäure bleiben an der Wandung der Schale leicht haften; man muss darauf achten, dass dieselbe mit einer Federfahne oder einem Glasstabe mit Gummikappe sorgfältig ausgerieben wird.

Es ist eine alte Beobachtung, dass mehr oder weniger grosse Mengen (0,5—2%) Kieselsäure in der sauren Flüssigkeit gelöst bleiben. Man gewinnt sie, indem man das Filtrat zur Trockne dampft und den Rückstand, wie vorher angegeben ist, behandelt[3]) (siehe auch § 1949).

Um sich von der Reinheit der erhaltenen Kieselsäure zu überzeugen, behandelt man sie in einem Platingefässe mit Flusssäure oder mit Ammoniumfluorid; nach dem Abdampfen darf kein Rückstand bleiben.

Nur ganz ausnahmsweise, etwa in Gegenwart von grösseren Mengen Blei, hat man Veranlassung, zur Zersetzung der Silicate Salpetersäure statt Salzsäure anzuwenden.

Statt die Kieselsäure durch Trockendampfen der sauren Flüssigkeit

[1]) Es ist, namentlich in Gegenwart grösserer Mengen von Chloriden, nicht anzurathen, erheblich stärker zu erhitzen, weil die ausgeschiedene Kieselsäure die Salze unter Rückbildung von Silicat zersetzen könnte, z. B.:

$$H_4SiO_4 + 2\,CaCl_2 = Ca_2SiO_4 + 4\,HCl.$$

Man wird daher bei zu starkem Erhitzen einen von Neuem oder stärker auftretenden Geruch von Salzsäure bemerken.

[2]) Nach Dudley wird die Kieselsäure bei längerem Digeriren mit angesäuertem Wasser wieder löslich; Allen P. Ford (*J. anal. and appl. Ch.* **7** (1893), 277) bestreitet das. Ob das Eine oder das Andere zutrifft, hängt wahrscheinlich von den Versuchsbedingungen ab, namentlich von dem Grade der Entwässerung der Kieselsäure und vielleicht von der Natur der Säure und sonst gegenwärtiger Substanzen.

[3]) Ueber die Löslichkeit unter diesen und ähnlichen Umständen vergl. Bunsen: *Ann.* **61** (1847), 265; Ludwig: *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 321; Meineke: *Rep. anal. Ch.* **7** (1887), 214; Jannasch und Heidenreich: *Z. anorg. Ch.* **12** (1896), 214.

unlöslich zu machen, kann man auch, und vielleicht ist das sogar besser, dieser Flüssigkeit Schwefelsäure im Ueberschuss zusetzen, dann auf dem Wasserbade abdampfen und schliesslich so stark erhitzen, bis die Schwefelsäure unter Ausstossung weisser Dämpfe anfängt sich zu verflüchtigen; man lässt dann erkalten und nimmt mit reinem oder durch Salzsäure angesäuertem Wasser auf[1]).

1923. II. **Durch Schwefelsäure.** Das zu sehr feinem Pulver zerriebene Silicat wird auf dem Boden einer Platinschale ausgebreitet und mit im Ueberschuss vorhandener, schwach verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. Säure : 1 Vol. Wasser) angerührt; man bedeckt nun die Schale mit einem Platindeckel, oder zur Noth auch mit einem Uhrglase, und erhitzt auf einem Sandbade oder auf einem Asbestteller, oder in einem Luftbade so stark, dass die Säure eben beginnt, sich zu verflüchtigen. Diese Temperatur behält man bis zur vollständigen Zersetzung des Silicates, welche oft 24 Stunden und selbst länger dauert, bei.

Zum Schlusse dampft man zur Trockne und nimmt mit Salzsäure und Wasser auf, kurz, man verfährt, wie im vorigen Paragraphen angegeben ist.

Dieses Verfahren findet ganz besonders bei der Analyse der Thone Anwendung. Dieselben stellen Gemische hauptsächlich von Thonsubstanz, Quarz, Feldspat und Glimmer dar. Nur die Thonsubstanz wird von der Schwefelsäure zersetzt. Der „unlösliche Rückstand" enthält daher ausser der durch die Zersetzung ausgeschiedenen Kieselsäure auch die drei anderen Mineralien, hauptsächlich Quarz.

1924. III. **Durch Säuren in einem Einschlussrohre**[2]). Manche unter gewöhnlichen Umständen durch Säuren gar nicht oder sehr unvollständig angreifbare Silicate werden durch dieselben Säuren bei hoher Temperatur vollständig zersetzt. Eine über dem Siedepunkte der Säuren liegende Temperatur erzielt man durch Benutzung eines zugeschmolzenen Rohres (Einschlussrohr). Zu dem Zwecke schmilzt man das eine Ende einer 10 bis 12 mm weiten, dickwandigen Glasröhre zu, bringt das sehr fein geriebene Silicat und concentrirte Salzsäure (25 % HCl) oder schwach verdünnte Schwefelsäure (3 : 1) hinein, schmilzt auch das andere Ende des Rohres zu und erhitzt in einem für diese Zwecke besonders construirten Ofen auf 200 bis 220° C. (siehe § 39).

Nach erfolgter Zersetzung lässt man erkalten, öffnet das Rohr und behandelt den Inhalt in der bei den vorhergehend beschriebenen Verfahren (§§ 1922 u. 1923) angegebenen Weise.

1925. IV. **Durch Aufschliessen mittels eines Alkalicarbonates.** Das sehr fein gepulverte[3]) Mineral wird in einem Platintiegel mit

---

[1]) Siehe L. Schneider: *Oest. Z. f. B.- u. H.-W.* **41** (1893), 365.

[2]) A. Mitscherlich: *J. prakt. Ch.* **81** (1860), 108 u. **83** (1861), 455.

[3]) Anfängern gelingt eine vollständige Aufschliessung oft deshalb nicht, weil sie zu wenig Werth auf sehr feine Pulverung legen.

der 4- bis 8fachen Gewichtsmenge trockenen Natriumcarbonates oder Natriumkaliumcarbonates[1]) innig gemischt.

An Stelle von neutralem Natriumcarbonat kann man auch das Bicarbonat verwenden[2]), welches gepulvert und sehr rein käuflich zu haben ist; die Menge des Schmelzmittels muss man dann im Verhältniss von 5 Th. Bicarbonat zu 3 Th. neutralem Carbonat grösser anwenden.

Gleichgültig, welches Schmelzmittel man gewählt hat, immer erhitzt man langsam und allmählich stärker im bedeckten Tiegel, bis vollkommene Schmelzung erfolgt ist, und erhält diese, bis jede Gasentwickelung aufgehört hat. Die zum vollständigen Schmelzen genügende, hohe Temperatur kann man durch verschiedene Gaslampen mehr oder weniger neuer Construction (Maste, Teclu) oder auch durch eine Gebläselampe erzielen.

Das Schmelzmittel ist in um so grösseren Mengenverhältnissen anzuwenden, je schwerer schmelzbar das aufzuschliessende Silicat ist.

Die geschmolzene Masse entfernt man aus dem Tiegel, entweder indem man diesen durch Aufstellen auf eine kalte Platte schnell abkühlt und durch leises Drücken den Schmelzkuchen von der Tiegelwand ablöst, oder mit Hilfe der nebenstehend (Fig. 232) abgebildeten Vorrichtung (vergl. § 68), und behandelt sie in einer Schale aus gutem Porzellan, oder besser aus Platin, mit heissem Wasser, bis sie vollkommen zerfallen ist.

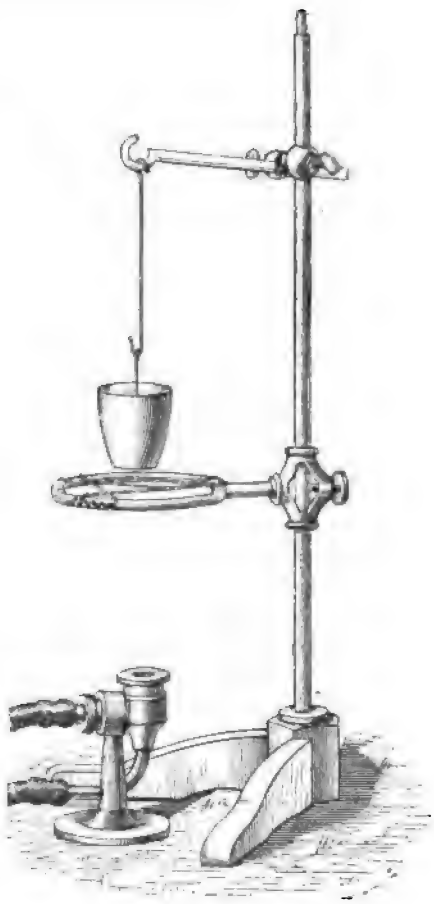


Fig. 232.

[1]) Natriumkaliumcarbonat ist ein sehr inniges Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat im Verhältnisse ihrer Molekülgewichte, d. h., in abgerundeten Zahlen, von 10 Th. des ersteren auf 13 Th. des letzteren; es ist erheblich leichter schmelzbar als das Natriumcarbonat (Schmelzpunkt 1098° C.). Kaliumcarbonat allein wendet man nicht an, weil es so hygroskopisch ist, dass es nach längerem Stehen an der Luft zerfliesst.

[2]) Holthof: *Z. anal. Ch.* **23** (1884), 499; C. Meineke: *Rep. anal. Ch.* **7** (1887), 214.

Erst jetzt[1]) fügt man Salzsäure in geringem Ueberschusse hinzu. Kleine Theilchen, welche am Tiegel hängen geblieben oder während des Schmelzens an den Tiegeldeckel geschleudert sind, spritzt man mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser in die Schale, welche die Hauptmenge enthält.

Den Schaleninhalt dampft man auf einem Wasserbade zur Trockne, um die Kieselsäure, wie bei dem ersten Verfahren (§ 1922), abzuscheiden. Was dort über die Löslichkeit der Kieselsäure und über ihre Prüfung auf Reinheit gesagt ist, gilt auch für das in Rede stehende Verfahren[2]).

In Gegenwart von Baryumsulfat und in ähnlichen Fällen kann es erforderlich sein, die geschmolzene Masse durch Erhitzen mit säurefreiem Wasser zum Zerfallen zu bringen, die unlöslichen Stoffe, welche alles Baryum als Carbonat enthalten, abzufiltriren und mit einer heissen Lösung von Natriumcarbonat auszuwaschen, damit sich das durch das Schmelzen zersetzte, in Säuren unlösliche Baryumsulfat nicht zurückbildet und der Kieselsäure beigesellt. Ein Theil der Kieselsäure geht in das Filtrat über und wird durch Trockendampfen nach Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden; ein anderer Theil ist aber bei den in Wasser unlöslichen Stoffen (Thonerde, Ferrioxyd etc., Carbonate der alkalischen Erden etc.) verblieben. Diesen Theil gewinnt man, indem man die ungelösten Stoffe schliesslich mit reinem Wasser vollständig von Alkali-Carbonat und -Sulfat befreit, nach Veraschen des Filters mit Salzsäure behandelt und zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne dampft.

Bemerkung. Wenn man eine Substanz durch Alkalicarbonate aufgeschlossen hat, so findet man in der Flüssigkeit, welche man durch Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser oder mit irgend einer einfachen Säure erhalten hat, in der Regel etwas Platin gelöst (§ 69, Bd. I, S. 68), auf welches bei der weiteren Behandlung Rücksicht genommen werden muss und welches aus der sauren Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, am besten in der Wärme, ausgeschieden werden kann.

Das Product der Aufschliessung manganhaltiger Substanzen enthält immer Manganat, erkennbar an der grünen Farbe der Masse; man darf diese, solange sie mit dem Platintiegel in Berührung steht, nicht mit

[1]) Setzt man die Salzsäure vor vollständigem Zerfallen des Schmelzkuchens durch Einwirkung von reinem Wasser hinzu, so kann es vorkommen, dass ausgeschiedene Kieselsäure grobe Stücke der Masse dicht umhüllt und vor der Einwirkung der Säure schützt. Es ist anzurathen, die in Säure ungelösten Partikel durch einen breitgeschmolzenen Glasstab zu zerdrücken, und die Masse wiederholt in dieser Weise zu behandeln, bis sich keine erneute Entwickelung von Kohlensäure bemerkbar macht.

[2]) Ganz besonders ist auch das in den Fussnoten zu § 1922 Bemerkte zu beachten.

Salzsäure behandeln, weil dieselbe Veranlassung zum Auftreten von Chlor geben würde.

1926. V. **Durch Aufschliessung mittels Verbindungen der alkalischen Erden.** Wenn in einem Silicate die Alkalimetalle bestimmt werden sollen, ist die Anwendung von Alkalisalz-Schmelzmitteln zum Aufschlusse selbstverständlich ausgeschlossen.

Einen Ersatz für dieselben hat man früher in den alkalischen Erden und in manchen ihrer Verbindungen gesucht[1]), im Kalk und Baryt, in den Carbonaten des Calciums und Baryums, im Baryumnitrat, in den entsprechenden Chloriden u. s. w. Aber alle auf der Anwendung der genannten und ähnlicher Verbindungen beruhenden Verfahren haben nicht vermocht, sich dauernden Eingang in die analytische Praxis zu erwerben. Wir beschränken uns daher auf ihre Erwähnung.

Dem gleichen Zwecke dienen die folgenden Verfahren:

1927. VI. **Durch basisches Wismuthnitrat**[2]). Man mischt das Silicat innig mit der 10fachen Gewichtsmenge basischen Wismuthnitrats (Wismuthsubnitrat)[3]) und bringt das Gemisch in einen Platintiegel. Man erhitzt, allmählich die Temperatur steigernd, zunächst über einem gewöhnlichen Brenner, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, d. h. bis zur vollständigen Zersetzung des Nitrates, dann über einer intensiver wirkenden Lampe[4]), bis die Masse vollständig geschmolzen ist. So erhält man sie noch 15 bis 20 Minuten und giesst das Product in eine grosse Platinschale (10 bis 12 cm Durchmesser), welche auf kaltem Wasser schwimmt; durch die schnelle Abkühlung zerfällt die Masse in Stücke.

Die an der Tiegelwandung haften gebliebenen Reste entfernt man, indem man den Tiegel mit Salzsäure mittlerer Concentration füllt und mässig erwärmt; die Lösung giesst man in eine Schale und reinigt den Tiegel vollends durch frische Säure. Schliesslich bringt man in diese Lösung die in die Platinschale gegossene, zu Stücken zerfallene Schmelze.

Die Bestimmung der Kieselsäure wird dann wie nach der Aufschliessung durch Alkalicarbonate zu Ende geführt, mit dem einzigen Unterschiede, dass man ausschliesslich mit Salzsäure arbeitet und auch die Kieselsäure mit verdünnter Salzsäure vollständig auswäscht, da durch reines Wasser Wismuthoxychlorid gefällt werden würde.

1928. VII. **Durch Bleioxyd**[5]). Man schmilzt das Silicat mit

[1]) Rose-Finkener: *Handb. d. anal. Ch.*, II., 655.

[2]) W. Hempel: *Z. anal. Ch.* **20** (1881), 496.

[3]) Man zieht das basische Nitrat dem Oxyde vor, weil es leichter rein zu haben ist, und weil die nitrosen Gase und der Sauerstoff, welche es beim Erhitzen abgiebt, eine Reduction zu Metall, welches den Tiegel angreifen würde, hindern.

[4]) Man achte sorgfältig darauf, dass die zu benutzende Lampe eine stark oxydirende Flamme giebt (s. Bd. I, § 69, S. 67 ff.).

[5]) G. Bong: *Bull. Soc. ch.* [2] **29** (1878), 50; vergl. auch P. Jannasch: *Z. anorg. Ch.* **8** (1895), 364; A. Leclère: *C. r.* **125** (1897), 893.

Mennige[1]) und nimmt die Masse mit Salpetersäure auf. Die weiteren Operationen sind dieselben wie bei den vorhergehenden Verfahren.

Das Verfahren steht dem vorigen entschieden nach.

1929. VIII. **Durch Borsäure**[2]). Man mischt das Silicat mit der 5- bis 6fachen Menge entwässerter Borsäure, erhitzt zum Schmelzen und erhält die Masse 15 bis 20 Minuten in diesem Zustande. Das Product wird mit Wasser aufgenommen und nach Zusatz von Salzsäure und Methylalkohol zur Trockne verdampft. Die Borsäure wird hierdurch in Form von Borsäuremethyläther entfernt; die Bestimmung der Kieselsäure ist dieselbe wie bei den vorigen Verfahren. Es gelingt durch dieses Mittel, auch äusserst schwer zersetzbare Silicate aufzuschliessen, wenn man nur die Temperatur beim Schmelzen genügend hoch steigert. Um so hohe Temperaturen zu erzielen, dass unter allen Umständen vollständige Aufschliessung erfolgt, ist die Anwendung eines Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses empfohlen worden[3]). —

1929a. IX. **Durch Flusssäure**[4]). Zu diesem Verfahren, dessen Ausführung nicht ganz einfach ist, hat man einen besonderen Platinapparat nöthig. Es ist nicht praktisch; wir geben es auch nur im Princip an, welches von Interesse ist.

Das Silicat wird in einer tubulirten Platinretorte mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt; das Siliciumfluorid wird durch einen Wasserstoffstrom in eine Vorlage übergetrieben, welche Ammoniak enthält. In dieser bildet sich Ammoniumfluorid und Kieselsäure (vergl. § 1581, Nr. 6); dampft man ab, so tritt nach einiger Zeit wieder Lösung ein, und setzt man nun Kaliumchlorid hinzu, so erhält man einen Niederschlag von Kaliumsilicofluorid, welches man sammelt und wägt.

B. Durch Colorimetrie.

1930. Beim Behandeln einer salpetersauren Kieselsäure-Lösung mit Kaliummolybdat erhält man eine gelbe Färbung, welche zur colorimetrischen Bestimmung der in Wässern vorhandenen Spuren Kieselsäure benutzt werden kann[5]).

---

[1]) Man zieht die Mennige dem Bleioxyd oder der Glätte aus demselben Grunde vor, aus welchem man das Wismuthnitrat dem Wismuthoxyde vorzieht, d. h. um einer Reduction zu Metall vorzubeugen.

[2]) Dieses Mittel ist schon von Humphry Davy (*Phil. Trans.* **1805**, 231; *Ann. de ch.* **60** (1806), 294) angegeben und neuerdings von P. Jannasch und O. Heidenreich (*Z. anorg. Ch.* **12** (1896), 208, siehe auch *B.* **28** (1895), 22) wieder aufgenommen worden.

[3]) P. Jannasch und H. Weber: *B.* **32** (1899), 1670.

[4]) N. Story-Maskelyne: *Proc. of the Royal Soc.* **18** (1869), 147; *Z. anal. Ch.* **9** (1870), 380.

[5]) A. Jolles und F. Neurath: *Z. angew. Ch.* **1898**, 315; R. Salvadori und G. Pellini: *Gazz. ch. ital.* **30** (1900), I, 191.

Scheidungsverfahren.

Künstliches Kieselsäure-Anhydrid oder Kieselsäure und Quarz.

1931. Durch Alkalicarbonat[1]). Die Scheidung beruht auf der Unlöslichkeit des Quarzes in einer heissen Lösung von Natriumcarbonat und der Löslichkeit der anderen bezeichneten Verbindungen in demselben Reagens.

Nach älteren Angaben erhitzt man das Gemisch in einer Platinschale, oder zur Noth in einer Schale aus widerstandsfähigem Porzellan, mit einer heissen, ziemlich concentrirten Lösung von Natriumcarbonat zum Sieden, bis an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Häutchen von auskrystallisirendem Carbonat sich zeigt, verdünnt dann mit heissem Wasser, filtrirt und wäscht mit einer etwas verdünnten heissen Carbonatlösung, möglichst durch Decantiren, aus.

Lunge und Millberg fanden jedoch, dass sehr fein vertheilter Quarz bei andauerndem Erhitzen mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat merklich angegriffen wird, dagegen unangegriffen bleibt, wenn man dieses Reagens in 5%iger Lösung anwendet und das zu untersuchende Gemisch damit nicht länger als $^1/_4$ Stunde erwärmt.

Der ungelöst zurückgebliebene Quarz wird, nachdem er mit heissem, reinem Wasser vollständig ausgewaschen ist, geglüht und gewogen.

Die in Lösung gegangene Kieselsäure kann man in dem Filtrate, nachdem dasselbe angesäuert ist, durch Abdampfen bestimmen (§ 1922). Hatte man das von nichtflüchtigen Substanzen freie Gemisch aus Quarz und amorphem Anhydrid vorher gewogen, so erhält man ein im Allgemeinen genaueres Resultat aus der Differenz, wenn man in einer besonderen Probe die Menge flüchtiger Substanzen aus dem Glühverluste bestimmt. Wir verstehen unter flüchtigen Substanzen hauptsächlich Wasser, weil dieses durch einfaches Trocknen bei 100 bis 120° nicht vollständig entfernt werden kann, selbst wenn es nicht chemisch gebunden war.

Dieses Verfahren[2]) ist von grosser Wichtigkeit für lithologische Untersuchungen und für die Beurtheilung von feuerfesten Materialien und kommt ganz besonders zur Anwendung bei der Scheidung von

Silicaten und Quarz.

1932. Je nachdem das Silicat durch Salzsäure oder durch Schwefelsäure zersetzbar ist, behandelt man das zu analysirende Gemisch

[1]) G. Lunge: *Z. angew. Ch.* **1895**, 593 u. 689; G. Lunge und Schochor-Tscherny: das. **1894**, 485; W. Michaelis: *Ch.-Z.* **19** (1895), 1422; G. Lunge und C. Millberg: *Z. angew. Ch.* **1897**, 393 u. 425; Meineke: *Rep. anal. Ch.* 7 (1887), 216; J. A. Koerner: *Beitrag zur Kenntnis der Elsässer Thone*, Inaug.-Dissert. (Strassburg 1900), S. 35 f.

[2]) Ein anderes — auch vom Autor für die Trennung von Silicaten und Quarz erprobtes — Verfahren, bestehend in kurzer Behandlung der Substanz mit 0,5%iger HFl auf kochendem Wasserbad, siehe bei J. A. Koerner: l. cit., S. 36 ff.

mit der einen oder der anderen Säure bis zur vollständigen Zersetzung des Silicates (§§ 1922 u. 1923). Der ungelöst bleibende Rückstand besteht aus der aus dem Silicate ausgeschiedenen Kieselsäure und aus Quarz; daneben enthält er aber auch Wasser, sei es in gebundenem Zustande, sei es mechanisch anhaftend, und bisweilen auch kohlige Stoffe. Man sammelt ihn auf einem tarirten Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und trocknet bei 100°. Einen aliquoten Theil glüht man; durch Wägung des Productes erfährt man die Menge von amorphem Anhydrid und Quarz, welche in dem Rückstande enthalten war; einen anderen aliquoten Theil behandelt man, wie im vorigen Paragraphen angegeben ist, mit Natriumcarbonat, glüht und wägt. Dieses Product entspricht der Menge des Quarzes. Das Kieselsäure-Anhydrid des Silicates erhält man aus der Differenz.

Will man statt eines tarirten Filters ein gewöhnliches Filter anwenden, so kann man praktisch in folgender Weise verfahren[1]): Man lässt den Rückstand mit dem Filter, nachdem das Ganze vorläufig getrocknet worden war, einige Stunden an der Luft stehen, bis man annehmen kann, dass der Rückstand keine Luftfeuchtigkeit mehr aufnimmt. Der grösste Theil des Rückstandes lässt sich nun bequem, und ohne dass eine Aenderung seines Gewichtes zu befürchten ist, aus dem Filter entfernen; der Rest beträgt selten mehr als 50—60 mgr, oft kaum 30 mgr. Nachdem das Gewicht der Hauptmenge des Rückstandes bestimmt ist, theilt man sie in zwei annähernd gleiche, genau gewogene Theile, von denen der eine (a) geglüht, der andere (b) zur Auskochung mit Natriumcarbonat benutzt wird. Aus dem Gewichte des geglühten Theiles a lässt sich nun b wasserfrei berechnen, und da man durch Glühen und Veraschen des Filters den an diesem haften gebliebenen Theil (c) wasserfrei erhält, ist somit die ganze Menge wasserfreien Rückstandes durch die Verhältnisszahlen $a:b:c:(a+b+c)$ in lufttrockenem wie in wasserfreiem Zustande sehr genau gegeben.

Sind in der zu analysirenden Substanz mehrere Arten von Silicaten vorhanden, von welchen ein Theil schon durch Salzsäure, ein anderer aber erst durch die energischer angreifende Schwefelsäure zersetzbar ist, so behandelt man zunächst mit Salzsäure (§ 1922). Der ungelöst bleibende Rückstand besteht aus der Kieselsäure, welche von dem durch Salzsäure zersetzbaren Silicate stammt, ferner aus dem durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate und aus Quarz. Man behandelt ihn zunächst genau so, wie vorstehend angegeben ist, durch Glühen und mit Natriumcarbonat. Von dem in letzterem Reagens unlöslichen Rückstande glüht man jedoch nur einen aliquoten Theil und erfährt durch Wägen des Productes einerseits die Menge von durch die Salzsäure nicht zersetztem (entwässertem) Silicat + Quarz, andererseits

[1]) Meineke: *Rep. anal. Ch.* 7 (1887), 217.

aus der Differenz die Menge des aus der ursprünglichen Substanz durch die Salzsäure abgeschiedenen Kieselsäure-Anhydrids. Einen anderen aliquoten Theil des in Natriumcarbonat unlöslichen Rückstandes verwendet man zur Zersetzung durch Schwefelsäure, und man erhält nun einerseits das Anhydrid aus dem durch Schwefelsäure zersetzten Silicate, andererseits den Quarz.

Man hat also jetzt die Kieselsäuren der drei verschiedenen Arten der in der ursprünglichen Substanz vorhandenen Siliciumverbindungen, deren Scheidung die Aufgabe war.

Hat man die von den Behandlungen mit Salzsäure und mit Schwefelsäure stammenden Filtrate getrennt aufgefangen, so lassen sich in ihnen die zu jeder der beiden Arten von Silicaten gehörigen Metalle bestimmen.

Enthält die zu analysirende Substanz neben dem Quarz Silicate, welche unter gewöhnlichen Umständen weder von Salzsäure noch von Schwefelsäure zersetzt werden (z. B. die meisten Feldspate, Glimmer etc.), so behandelt man sie im Einschlussrohr mit Salzsäure oder Schwefelsäure (§ 1924). Der Quarz wird auch unter diesen Umständen nicht angegriffen, während das Silicat zersetzt wird. Die Abscheidung der Silicatkieselsäure geschieht in der bekannten Weise. Durch Behandeln des Rückstandes mit Natriumcarbonat etc. erhält man den Quarz.

Eine einfache Ueberlegung zeigt den Weg, welchen man bei einer Analyse einzuschlagen hat, wenn die drei besprochenen Arten von Silicaten mit Quarz gemischt vorliegen.

Silicat und Silicid[1]).

1933. I. **Durch trockenes Chlor.** Man findet beide Arten von Verbindungen zusammen in Eisensorten, besonders im Roheisen (vergl. § 1913).

Zur Scheidung des Silicid- und des Silicat-Siliciums benutzt man am besten das Verfahren durch trockenes Chlor, welches wir oben in § 1913 beschrieben haben. Erhitzt man das zu untersuchende Eisen in einem Strome von absolut trockenem und von Sauerstoff freiem Chlor, so wird das Silicid-Silicium als Chlorid verflüchtigt, während das oxydirte Silicium im nichtflüchtigen Rückstande (Silicat, Schlacke, Hammerschlag u. dergl.) bleibt und in diesem bestimmt wird[2]).

Das verflüchtigte Silicium kann man direct bestimmen, indem man das Siliciumchlorid in Alkalilauge auffängt. Einfacher und in Rücksicht darauf, dass man nur schwer ganz reines Alkalihydrat erhält, auch sicherer verfährt man, wenn man in einer besonderen Probe die Gesammtmenge des Siliciums, nach Behandeln mit einem oxydirenden Lösungsmittel, und das Silicid-Silicium aus der Differenz bestimmt.

[1]) Vergl. R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **4** (1865), 72; De Koninck und Ghilain: *R. univ. d. M.* [2] **2** (1877), 340.

[2]) Zu gleichem Zweck hat Boussingault (*Ann. de ch. et de phys.* [5] **5** (1875), 171) gasförmige Salzsäure vorgeschlagen.

1934. II. **Durch oxydirende Lösungsmittel (nasser Weg).** Das Verfahren beruht darauf, dass man das Eisen mit einem Reagens behandelt, welches das vorhandene Silicat nicht angreift, aber das Eisen löst und das Silicid-Silicium in Kieselsäure überführt, welche schliesslich durch Natriumcarbonat in Lösung gebracht und aus dieser Lösung durch Ansäuern und Abdampfen abgeschieden wird.

Als Lösungsmittel sind besonders empfohlen Chlor-, Brom- und Jodwasser, welche selbstverständlich vollkommen frei von Säure sein müssen, und Mercurichlorid [1]).

Im Allgemeinen ist das vorige Verfahren, wenn auch durch Herrichtung eines besonderen Apparates etwas umständlicher, doch empfehlenswerther.

Silicat und Borat [2]).

1935. I. **Durch Schmelzen mit Alkalicarbonat.** Man thut am besten, Silicat und Borat in zwei getrennten Proben zu bestimmen.

Die Bestimmung der Kieselsäure wird durch die Borsäure nicht beeinflusst; letztere wird zum Theil durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure verflüchtigt, der zurückbleibende Theil geht in das Filtrat über.

Um die Borsäure zu bestimmen, schmilzt man eine andere Probe mit Kaliumcarbonat. Die geschmolzene Masse bringt man durch siedendes Wasser zum Zerfallen, filtrirt das Ungelöste und wäscht gut aus. Aus dem Filtrate scheidet man die in Lösung gegangene Kieselsäure erst durch Ammoniumcarbonat und, nachdem man filtrirt hat, den Rest durch Kochen mit einer ammoniakalischen Lösung von Zinkhydrat ab (siehe § 1916, Nr. 4, vergl. auch § 1938). In dem genügend eingeengten Filtrate kann man die Borsäure in Form von Kaliumborofluorid (§ 1894) oder durch Destillation u. s. w. bestimmen.

Es gelingt nicht immer, die Kieselsäure in der angegebenen Weise quantitativ abzuscheiden. Der gelöst gebliebene Rest fällt dann als Kaliumsilicofluorid mit dem Kaliumborofluoride aus.

Man thut daher gut, das Verfahren in folgender Weise abzuändern: Das Niederschlagsgemisch von $KBFl_4$ und K_2SiFl_6 wird, nachdem es ausgewaschen ist, in Wasser gelöst und die Lösung in einer tarirten Platinschale aufgefangen und abgedampft. Der bei 100° getrocknete Rückstand besteht aus den beiden Fluoriden, und sein Gewicht wird durch eine zweite Wägung der Platinschale bestimmt. Er wird in der Schale selbst in Wasser gelöst und mit ammoniakalischer Zinkhydrat-Lösung behandelt. Das ausgeschiedene kieselsäurehaltige Zinkoxyd wird abfiltrirt,

---

[1]) Siehe A. Ledebur: *Leitfaden f. Eisenhütten-Laboratorien*, 5. Aufl. (1900), S. 106; Schneider: *Oest. Z. f. B.- u. H.-W.* **48** (1900), 276.

[2]) Siehe Bodewig: *Z. anal. Ch.* **23** (1884), 143.

und das Filtrat wird nochmals, event. selbst zum dritten Male, in gleicher Weise behandelt. Die vereinigten Zinkniederschläge werden, nach dem Veraschen der Filter, mit Salzsäure behandelt, und durch Eindampfen wird die Kieselsäure abgeschieden. Sie wird geglüht und gewogen, und aus ihrem Gewichte wird die Menge des Kaliumsilicofluorides, welches mit dem Kaliumborofluoride gefällt war, berechnet. Letzteres erhält man jetzt aus der Differenz.

1936. II. **Durch Methylalkohol**[1]). In den in Säuren löslichen Verbindungen, welche Silicat und Borat enthalten, kann man beide scheiden, indem man die Substanz mit Salzsäure und Methylalkohol behandelt (§ 1896) und das Bor als Borsäure-Methyläther verflüchtigt; das Silicium bleibt im nichtflüchtigen Rückstande.

Die in Säuren nicht löslichen Substanzen kann man vorher durch Aufschliessen löslich machen[2]).

Silicat und Phosphat.

1937. I. **Durch Säuren.** Man bestimmt das Silicium nach dem gewöhnlichen Verfahren, entweder direct oder nach Aufschliessung durch ein Alkalicarbonat.

Nach Rose[3]) wird etwas Phosphorsäure von der Kieselsäure zurückgehalten. Man kann sie dieser entziehen, wenn man das Product mit Ammoniak behandelt. Da aber Ammoniak etwas Kieselsäure löst, muss man, für ganz genaue Bestimmungen, die ammoniakalische Flüssigkeit nach Zusatz von 3 bis 4 Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure zur Trockne dampfen, den Rückstand mit Wasser aufnehmen, die durch diese Behandlung gefällte Kieselsäure abfiltriren und mit der Hauptmenge vereinigen.

Wenn auch die Menge der Phosphorsäure, welche sich in der angegebenen Weise der Bestimmung entziehen kann, nicht gross ist, so verdient sie doch bei der Analyse von Thomasschlacken und anderen Düngemitteln, sowie von phosphathaltigen Gesteinen Berücksichtigung.

War die Kieselsäure vor der Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänflüssigkeit oder Magnesiummixtur[4]) nicht vollständig abgeschieden, so kann sie zum Theil in den entstehenden Niederschlag übergehen (s. § 1833, S. 539). Nach Isbert und Stutzer[5]) lässt sich dieselbe dem Molybdat-Niederschlage durch Behandlung mit kaltem Wasser entziehen.

1938. II. **Durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten**[6]). Liegt

---

[1]) Siehe P. Jannasch und O. Heidenreich: *Z. anorg. Ch.* **12** (1896), 583.

[2]) G. W. Sargent: *J. Am. ch. Soc.* **21** (1899), 858.

[3]) Rose-Finkener: *Handb. d. anal. Ch.*, II. (1871), 688; W. Skey: *Ch. N.* **16** (1867), 187.

[4]) Siehe P. Palmans: *Bull. Assoc. belge des chim.* **14** (1900), 312.

[5]) *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 583.

[6]) Das Verfahren stammt von Berzelius.

eine von Säuren nicht angreifbare Substanz zur Analyse vor, so schliesst man sie durch Schmelzen mit einem Alkalicarbonate auf (§ 1925); die geschmolzene Masse wird, wie an angegebener Stelle beschrieben ist, aus dem Tiegel entfernt und mit heissem Wasser behandelt. Nachdem, wenn nöthig, filtrirt ist, sättigt man die Flüssigkeit mit Kohlensäure, fügt Ammoniumcarbonat hinzu und erwärmt. Der Kieselsäure-Niederschlag, welcher auch Aluminium enthält, wenn es in der zu analysirenden Substanz vorhanden ist, wird auf einem Filter gesammelt und mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat ausgewaschen. Das neue Filtrat enthält noch etwas Kieselsäure; man entfernt diese durch Zusatz einer ammoniakalischen Lösung von Zinkhydrat und so langes Kochen, bis das Ammoniak vollständig verschwunden ist; das unter diesen Umständen ausfallende Zinkhydrat reisst die letzten Spuren Kieselsäure nieder.

Um das Silicium zu bestimmen, vereinigt man alle Niederschläge, in welchen es vorhanden ist, behandelt sie mit Salzsäure, dampft zur Trockne u. s. w.

Das Phosphat ist in dem letzten Filtrate enthalten [1]).

Das Verfahren erscheint, besonders bei Anwesenheit von Aluminium, unsicher.

1938a. III. **Durch Flusssäure oder Ammoniumfluorid.** Will man nur die Phosphorsäure bestimmen, so kann man zweckmässig zuerst die Kieselsäure durch Flusssäure oder Ammoniumfluorid verflüchtigen [2]).

Silicat und Sulfat.

1939. I. **Durch Salzsäure.** Im Allgemeinen bestimmt man die Kieselsäure, indem man sie nach dem gewöhnlichen Verfahren unlöslich macht, nachdem man das Silicat durch Salzsäure und, wenn nöthig, durch Aufschliessen mittels Alkalicarbonat zersetzt hat; das Sulfat geht in das Filtrat und kann in ihm nach einem Verfahren, welches den in der Substanz enthaltenen Bestandtheilen entspricht, bestimmt werden.

Enthält die Substanz ein in Wasser und in Säuren unlösliches Sulfat, besonders Baryumsulfat, so schliesst man sie mit Natrium-Kalium-Carbonat auf, behandelt die geschmolzene Masse mit heissem Wasser, trennt durch Filtration das entstandene Baryumcarbonat und bestimmt Kieselsäure und Schwefelsäure im Filtrate (siehe § 1925, S. 592).

J. F. Sleeper [3]) hat gezeigt, dass man die Sulfate durch Baryum-

[1]) Tricalciumphosphat wird zwar durch Schmelzen mit Alkalicarbonat nicht vollständig zersetzt. Trotzdem ist nicht zu befürchten, dass in dem Falle, welchen wir besprochen haben, Phosphat bei der Kieselsäure bleibt, weil es sich hier um complicirte Verbindungen handelt, in welchen die Phosphorsäure in durchaus anderer Weise gebunden ist. Ist Calciumphosphat als solches vorhanden, so kann es stets durch Salzsäure in Lösung gebracht werden.

[2]) J. M. Camp: *Proc. of the Eng. Soc. of Western Pennsylvania* (nach *Ch. N.* **82** (1900), 8).

[3]) *Ch. N.* **69** (1894), 63.

chlorid auch in einer Lösung, welche etwas Kieselsäure gelöst enthält, fällen kann, ohne dass letztere von dem Niederschlage mitgerissen wird.

Derselbe Autor fand, dass sich, wenn man Baryumsulfat mit Flusssäure behandelt, um Kieselsäure zu entfernen, eine geringe Menge Fluorid bildet. Um das zu vermeiden, muss man der Flusssäure einen erheblichen Ueberschuss von Schwefelsäure zusetzen.

1940. II. **Besonderer Fall, dass Bleisulfat zugegen ist.** Wenn die Substanz ausschliesslich aus Kieselsäure-Anhydrid oder durch Säuren nicht angreifbaren Silicaten und Bleisulfat besteht, was bei der Analyse von Bleierzen fast regelmässig vorkommt, so kann man auch in folgender Weise verfahren: Man glüht die Substanz mässig, so dass das Bleisulfat durch die vorhandene Kieselsäure keine Zersetzung erfährt, und wägt; dann entfernt man das Bleisulfat, indem man es durch Behandeln mit warmer Salzsäure oder mit Ammoniumacetat oder mit ammoniakalischem Tartrat auflöst, oder es durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat in Bleicarbonat umwandelt und dieses in Salpetersäure löst.

Der Silicatrückstand wird geglüht und wieder gewogen; das Bleisulfat erhält man aus der Differenz; aus seinem Gewichte kann man das Gewicht des Schwefelsäure-Anhydrids berechnen.

Silicat und Sulfid.

1941. I. **Durch Oxydation.** Man führt auf nassem oder auf trockenem Wege das Sulfid in Sulfat über und scheidet dann Silicat und Sulfat in der oben (§ 1939) angegebenen Weise. Das ist ein ganz allgemeines Verfahren. Die Oxydation des Sulfides und die Aufschliessung des Silicates lassen sich oft gleichzeitig ausführen, indem man das Gemisch mit Alkalicarbonat und Kalium-Nitrat oder -Chlorat oder -Perchlorat, oder mit Natriumcarbonat und Natriumsuperoxyd schmilzt.

1942. II. **Durch Abscheiden des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff.** Wenn das Sulfid durch nicht oxydirende Säuren vollständig zersetzbar ist, so kann man den Schwefel, indem man ihn in Schwefelwasserstoff überführt, durch Wägung (§ 1647) oder titrimetrisch (§ 1648) bestimmen. Das zersetzte oder auch nicht zersetzte Silicat bleibt zurück und man kann es in bekannter Weise bestimmen. Einfacher ist es aber, die Bestimmung in einer besonderen Probe vorzunehmen, in welchem Falle man auf die Gegenwart von Schwefel besondere Rücksicht nicht zu nehmen braucht[1]).

Silicat oder Quarz und Fluorid.

1943. Diese Scheidung ist nicht nur für die Analyse gewisser

[1]) Ueber die Trennung von Silicaten, Hydraten und Sulfiden der Alkalimetalle siehe G. Lunge und W. Lohöfer: *Z. angew. Ch.* **1901**, 1125.

Mineralien, sondern auch für die Werthbestimmung von fluoridhaltigen Producten, welche in der Technik Verwendung finden, wie z. B. Flussspat, Kryolith, von Wichtigkeit. Das anzuwendende Verfahren hängt wesentlich von der Zusammensetzung des Untersuchungsgegenstandes, d. h. der Natur des Fluorides und der Siliciumverbindung (Silicat, Quarz), sowie von dem Verhältnisse ab, in welchem Silicat oder Quarz und Fluorid in dem Producte enthalten sind.

1943 a. I. **Durch Schmelzen mit einem Alkalicarbonate** (Verfahren von Berzelius). Die zu untersuchende Substanz, welche sehr fein gepulvert sein muss, wird mit der etwa 4fachen Menge Natriumcarbonat geschmolzen; die geschmolzene Masse wird mit kochendem Wasser behandelt, dann wird filtrirt und zuerst mit kochendem Wasser, zuletzt mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat ausgewaschen. War die Aufschliessung vollständig, so ist in der stark alkalischen Lösung alles Fluor als Alkalifluorid enthalten; ferner findet man in ihr einen mehr oder weniger bedeutenden Theil des Siliciums als Alkalisilicat, sowie event. Alkali-Borat, -Phosphat (vergl. §§ 1935 und 1938) und -Aluminat. Der ungelöst gebliebene Rückstand enthält den Rest des Siliciums (vermuthlich als Calcium- oder Aluminium-Silicat), Aluminiumhydroxyd, Calciumcarbonat etc.; er ist aber frei von Fluorid, Borat und Phosphat und daher bietet die Bestimmung der Kieselsäure durch Behandeln mit Salzsäure keine Schwierigkeit.

Die alkalische Lösung wird, wie bei den analogen Verfahren der Scheidung der Silicate von Boraten und Phosphaten, mit Ammoniumcarbonat und ammoniakalischer Zinkhydrat-Lösung behandelt, um die Kieselsäure abzuscheiden, welche man schliesslich nach Behandlung mit Salzsäure in reiner, wägbarer Form erhält. Im Filtrate von der reinen Kieselsäure kann das in die alkalische Lösung übergegangene Aluminium bestimmt werden.

In der von der Kieselsäure befreiten Flüssigkeit wird das Fluor nach Fällung durch Calciumchlorid bestimmt (vergl. § 1582).

Enthält die untersuchte Substanz Borsäure oder Phosphorsäure, so finden sich diese ebenfalls in der von Kieselsäure befreiten Flüssigkeit: für diese weiteren Scheidungen verweisen wir auf die §§ 1863, 1898 und 1901.

Wie wir bei der Beschreibung der Eigenschaften der Fluoride (§ 1581, Nr. 10) bereits bemerkt haben, werden die unlöslichen Fluoride, zu welchen auch der Flussspat und der Kryolith gehören, durch Schmelzen mit Alkalicarbonat nur in Gegenwart eines Ueberschusses von Kieselsäure vollständig aufgeschlossen. Das vorstehend beschriebene Verfahren ist auch nur unter dieser Bedingung ausführbar, da man stets damit rechnen muss, dass sich in der geschmolzenen Masse wenigstens ein Theil der Kieselsäure in in Wasser unlöslichem Zustande befindet, eine Scheidung von Silicat und Fluorid also nicht erreicht ist. Man wird es also im Allgemeinen

bei der Analyse von Silicaten mit geringen Fluorgehalten, wie z. B. Granat, manchen Glimmerarten etc., anwenden können. Dagegen muss es bei Analysen von Flussspat, Kryolith und ähnlichen Mineralien und Producten, welche wesentlich aus Fluoriden bestehen und Silicate oder Quarz nur als eine unliebsame Verunreinigung enthalten, verworfen werden, wenn in diesen Fällen die Kieselsäure bestimmt werden soll. Ist das nicht der Fall und soll nur das Fluor bestimmt werden, so kann man sich in der Art helfen, dass man dem zu schmelzenden Gemische von Substanz und Alkalicarbonat Kieselsäure in Form sehr fein gepulverten Quarzes oder eines sauren Silicates (Glas) zusetzt.

1943b. II. **Durch Schmelzen mit Borax.** W. Hampe[1]) bewirkt die Aufschliessung selbst sehr widerstandsfähiger Producte und Mineralien, welche Silicium, Fluor, Aluminium enthalten, durch Schmelzen der Substanz mit entwässertem Borax und bestimmt die Kieselsäure durch Behandeln der wässrigen Lösung der Schmelze mit Ammoniumsalzen in der uns bereits bekannten Weise.

Ob eine Bestimmung der Fluoride bei diesem Verfahren ausführbar ist, erscheint mindestens zweifelhaft; auch scheint Calciumfluorid durch schmelzenden Borax nicht vollständig zersetzt zu werden. Die vom Autor angeführten Beleganalysen lassen das Verfahren für Gemische von stark geglühtem Aluminiumoxyd mit Kieselsäure und Aluminiumfluorid vortheilhaft erscheinen.

1943c. III. **Durch Zersetzung mit Schwefelsäure**[2]). Dieses weniger für eine Gesammt-Analyse als für die Isolirung und Bestimmung des Fluors geeignete Verfahren besteht darin, dass die Substanz zunächst mit feinem Quarzpulver gemischt und darauf durch concentrirte Schwefelsäure bei etwa 150° zersetzt wird (siehe § 1583).

Das entweichende Siliciumfluorid wird in einem tarirten, mit von Wasser durchtränkten Bimssteinstücken gefüllten Rohr aufgefangen und aus der Gewichtszunahme (gemäss der Gleichung:

$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2SiFl_6$$

verbleibt das Silicium im Bimssteinrohre) das Fluor berechnet[3]).

Silicat und Chlorid.

1944. Man bestimmt die Kieselsäure in einer besonderen Probe, ohne auf das Chlorid, welches ohne Einfluss ist, Rücksicht zu nehmen.

Was die Bestimmung des letzteren betrifft, so sind verschiedene Fälle zu erwägen:

1945. 1ter Fall. Alkalisilicat und Alkalichlorid. Man fällt die Kieselsäure durch Kohlensäure, Ammoniumcarbonat und ammoniakali-

[1]) *Ch.-Z.* **15** (1891), 1521.

[2]) R. Fresenius und E. Hintz: *Z. anal. Ch.* **28** (1889), 324.

[3]) Ueber die Bestimmung des Siliciums im Kryolith siehe ebenfalls R. Fresenius und E. Hintz: l. cit.

sches Zinkhydrat (§ 1938); in dem mit Salpetersäure neutralisirten oder schwach angesäuerten Filtrate bestimmt man das Chlorid durch Silbernitrat gravimetrisch oder titrimetrisch.

1946. 2ter Fall. In Wasser unlösliches Silicat oder Quarz und lösliches Chlorid. Man behandelt die Substanz mit Wasser, sammelt den unlöslichen Rückstand, um in ihm die Kieselsäure zu bestimmen[1]), und bestimmt das Chlorid im Filtrate nach irgend einem passenden Verfahren.

1947. 3ter Fall. Silicat und Chlorid sind unlöslich oder bilden eine unlösliche Verbindung. Dieser Fall liegt bei einigen Mineralien und technischen Producten (gewöhnliches Glas) vor. Um das Chlorid zu bestimmen, schmilzt man die Substanz mit Alkalicarbonat und behandelt mit Wasser. Nachdem die unlöslichen metallischen Verbindungen durch Filtration getrennt sind, verfährt man weiter wie im ersten Falle.

Silicat und Wasser.

1948. Gewöhnlich ist die Scheidung von Silicat und Wasser höchst einfach. Man erhält das Wasser aus dem Gewichtsverluste, welchen das Silicat durch Glühen erleidet.

Enthält das Silicat auch organische Substanzen, was besonders bei Thonen oft der Fall ist, oder oxydirbare Verbindungen, z. B. Ferrosilicat, oder Carbonate beigemischt, so kann das Wasser nur durch directe Wägung bestimmt werden (siehe § 1383).

Ist in dem Silicate Fluor enthalten, so entweicht beim Glühen auch Siliciumfluorid[2]). Die Bestimmung des Wassers aus dem Glühverluste würde also ebenfalls falsch sein; ausserdem würde man die Kieselsäure zu niedrig finden, wenn man diese in der geglühten Substanz bestimmen würde. Ludwig[3]) und Sipöcz[4]) bestimmen das Wasser in fluorhaltigen Silicaten durch directe Wägung, indem sie das Silicat mit ganz trocknem Alkalicarbonat glühen (s. § 1386). P. Jannasch wendet in der gleichen Weise und zu dem gleichen Zwecke Bleichromat, Bleioxyd oder Borax[5]) an.

Kieselsäure und Metalle, welche nicht Alkalimetalle sind.

1949. I. **Durch Säuren.** Man scheidet und bestimmt gleichzeitig

[1]) Man kann natürlich auch die Kieselsäure in einer besonderen Probe der ursprünglichen Substanz bestimmen; ist aber die Menge der löslichen Chloride oder anderer löslicher Substanzen beträchtlich (z. B. Steinsalz), so ist es praktischer, den unlöslichen Rückstand zu benutzen.

[2]) Rose-Finkener: op. cit., II., 687.

[3]) *Mineral. Mitthlgn., hrsg. v. G. Tschermak*, **5** (1875), 4. Lief., 211.

[4]) *Sitzgsber. d. Kais. Akad. d. Wiss.* (Wien), Math.-naturw. Cl., 2. Abth., **76** (1877), 51; *Z. anal. Ch.* **17** (1878), 207.

[5]) *B.* **22** (1889), 221; P. Jannasch und J. Locke: *Z. anorg. Ch.* **6** (1894), 168; P. Jannasch und P. Weingarten: ebend. **8** (1895), 352 und **11** (1896), 37.

die Kieselsäure, indem man die Substanz, entweder direct oder nach Aufschliessung durch ein Alkalicarbonat, mit Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser oder Schwefelsäure behandelt (§§ 1922—1925). Alle Metalle sind in dem von der Kieselsäure getrennten Filtrate enthalten.

Es ist zu beachten, dass sich eine geringe Menge Kieselsäure gewöhnlich der Abscheidung entzieht und in das Filtrat übergeht (siehe § 1922); sie wird dann mit dem ersten basischen Niederschlage, d. h. im Allgemeinen mit dem Ferri- und Aluminium-Hydrate, niedergerissen.

Wenn man diesen Niederschlag, nachdem er geglüht und event. gewogen ist, in Salzsäure löst oder mit Kaliumbisulfat schmilzt und dann mit angesäuertem Wasser behandelt, so bleibt die von ihm niedergerissene Kieselsäure ungelöst zurück; sie wird auf einem kleinen Filter gesammelt und gewogen.

Besteht der Niederschlag nur aus Eisenoxyd, abgesehen von der kleinen Menge Kieselsäure, so kann man diese auch gewinnen, indem man das Gemisch in einem Strome von Chlorwasserstoff erhitzt[1]); die Kieselsäure bleibt zurück. Enthält der Niederschlag Aluminiumoxyd, so bleibt dieses ebenfalls mit der Kieselsäure im Rückstande (siehe § 746).

Es ist anzurathen und oft sogar nothwendig, sich von der Reinheit der Kieselsäure zu überzeugen, indem man sie mit Flusssäure oder Ammoniumfluorid behandelt. Denn es kann vorkommen, dass die Aufschliessung in Folge zu niedriger Temperatur oder aus anderen Gründen nicht vollständig war. P. W. Shimer[2]) hat beobachtet, dass manche Hochofenschlacken ein Magnesiumaluminat enthalten, welches durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten nicht in Säuren löslich wird.

Kieselsäure zeigt in hohem Grade Adsorptionserscheinungen, namentlich dem Aluminiumchloride und dem Ferrichloride gegenüber; es ist schwer, sie von diesen beiden Salzen durch Auswaschen vollständig zu befreien. Um das richtige Gewicht der Kieselsäure zu erhalten, muss man unreine Kieselsäure glühen, das Product wägen und dann mit Flusssäure und Schwefelsäure behandeln; die Kieselsäure wird als Siliciumfluorid verflüchtigt, während Eisen und Aluminium als Sulfate zurückbleiben und als Oxyde bestimmt werden können. Man erhält also das Gewicht der Kieselsäure aus der Differenz. — Beim Glühen der mit den Chloriden verunreinigten Kieselsäure kann wenigstens Eisenchlorid zum Theil verflüchtigt werden. Man wird daher auf dem angegebenen Wege Eisen und vielleicht Aluminium nicht genau bestimmen können.

1950. II. **Durch Alkalifluoride.** Sollen nur die Metalle bestimmt werden, so kann man das Silicat durch Schmelzen mit Kaliumbifluorid[3]), KFl, HFl, oder mit einem Gemische von Natriumfluorid und Kaliumbisulfat aufschliessen.

[1]) Siehe Boussingault: l. cit., S. 169.

[2]) *J. Am. ch. Soc.* **16** (1894), 501. Siehe auch Rose-Finkener: op. cit., II., 668.

[3]) Clarke: *Sill. Am. J.* [2] **45** (1868), 173; Gibbs: *Z. anal. Ch.* **3** (1864), 399.

Dieses Verfahren wird nur selten angewandt und bietet dem vorigen gegenüber auch keine Vorzüge.

Kieselsäure und Metalle, einschliesslich der Alkalimetalle.

1951. I. **Durch die üblichen Säuren.** Wenn die zu analysirende Substanz durch Säuren vollständig zersetzbar ist, so bestimmt man die Kieselsäure nach den gewöhnlichen Verfahren (§§ 1922—1924) und die Metalle in dem von der Kieselsäure getrennten Filtrate.

1952. II. **Durch Aufschliessung.** Wenn die Substanz durch Säuren nicht vollständig zersetzbar ist, so macht man sie zersetzbar durch Schmelzen mit einem basischen, aber nicht alkalihaltigen Flussmittel, am besten mit Wismuthsubnitrat (§§ 1927 ff.); man verfährt dann weiter, wie soeben angegeben ist.

Man muss vermeiden, das Silicat mit dem Schmelzmittel zu lange Zeit in Berührung zu lassen und die Temperatur unnöthig hoch zu steigern, weil unter diesen Umständen ein Verlust an Alkalisalz durch Verflüchtigung eintreten könnte.

1953. III. **Durch Fluorwasserstoffsäure**[1]). Man bestimmt in einer Probe die Kieselsäure und die nicht zu den Alkalimetallen gehörenden Metalle durch Aufschliessen mit Alkalicarbonat.

In einer zweiten Probe bestimmt man die Alkalimetalle und, wenn man will, auch nochmals die anderen Metalle, nachdem man das Silicat durch Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzt und das Silicium als Siliciumfluorid verflüchtigt hat.

Die Fluorwasserstoffsäure kann in verschiedener Weise auf das stets sehr fein gepulverte Silicat angewandt werden:

1954. A. Als sogen. flüssige Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure). Man behandelt das sehr fein gepulverte Silicat in einer Platinschale mit rauchender Flusssäure, welche man nach und nach, unter Umrühren mit einem kleinen Platinspatel oder einem Platindrahte, zusetzt. Man erwärmt mässig auf dem Wasserbade und setzt nach einiger Dauer der Digestion so viel verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure : 2 Vol. Wasser) hinzu, dass sie nach Ueberführung der Metalle in Sulfate noch in einem, nicht zu grossen, Ueberschusse vorhanden ist. Nun dampft man so weit wie möglich auf dem Wasserbade ein; die hierdurch concentrirter gewordene Schwefelsäure wirkt auf die entstandenen Silicofluoride ein und zersetzt sie unter Entwickelung von Siliciumfluorid. Dann setzt man das Eindampfen bei höherer Temperatur (auf einer Asbestschale od. dergl.) fort, bis Schwefelsäure entweicht, und nimmt hierauf den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf.

[1]) Man vergesse nicht, dass die concentrirte Fluorwasserstoffsäure, mit der Haut in Berührung gebracht, schwere Entzündungen hervorrufen kann.

War die Substanz vollständig zersetzt, so muss sich Alles lösen, es sei denn, dass Baryum oder Strontium oder grössere Mengen Blei oder Calcium, d. h. unlösliche oder schwer lösliche Sulfate, zugegen sind.

Findet man, dass die Zersetzung nicht vollständig war, so lässt man die ungelösten Stoffe absitzen, decantirt die klare Flüssigkeit, dampft den in der Schale verbliebenen Rest zur Trockne und wiederholt die Behandlung mit Flusssäure.

Schliesslich geht man zur Bestimmung der Metalle über.

Manche Silicate werden von Flusssäure leichter angegriffen, wenn man sie vorher schwach geglüht hat.

1955. B. Als sogen. gasförmige Fluorwasserstoffsäure (nasser Weg). Das soeben beschriebene Verfahren leidet an dem einzigen Uebelstande, dass man nicht immer reine Flusssäure im Handel haben oder sie rein aufbewahren kann. Aus diesem Grunde zieht man bisweilen vor, sie für den sofortigen Gebrauch selbst herzustellen[1]). Dazu ist ein besonderer Apparat nöthig. Ein solcher (Fig. 233) besteht aus einem kleinen Becken aus Blei, dessen Rand zu einer Flansche umgebogen ist, und auf welches ein Bleideckel mit ebenfalls zu einer Flansche umgebogenem Rande aufgesetzt werden kann; durch einen dazwischen gelegten Kautschukring schliessen beide Theile genügend dicht auf einander.

Fig. 233.

Auf dem Boden des Beckens breitet man grobpulvrigen, möglichst reinen Flussspat[2]) aus, übergiesst ihn mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure und mischt beide Reagentien, so dass ein dünner Brei entsteht.

Die zu zersetzende Substanz breitet man auf dem Boden einer kleinen Platinschale aus und befeuchtet sie mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschusse; die Schale stellt man auf einer geeigneten Unterlage (z. B. auf einem Dreifusse) aus Blei oder Platin in den Bleiapparat.

Das Ganze setzt man auf ein Wasserbad, welches man bis zu beginnendem Sieden des Wassers erhitzt, und überlässt es mehrere Stunden sich selbst.

Erachtet man die Zersetzung für beendet, so nimmt man die Platin-

---

[1]) Brunner: *Pogg. Ann.* **44** (1838), 134; A. Laurent: *Ann. de ch. et de phys.* [2] **58** (1835), 428. — Es sei hier bemerkt, dass jetzt viele Fabriken ganz reine Flusssäure versenden, und zwar in Flaschen aus Ceresin, einem Material, welches sich durchaus bewährt hat und billig ist.

[2]) Auch Kryolith, ein Doppelfluorid von Aluminium und Natrium, welches man leicht in sehr reinem Zustande erhalten kann, ist empfohlen (Luboldt: *J. prakt. Ch.* **76** (1859), 330); Flussspat dürfte indessen vorzuziehen sein, weil er von der Säure leichter angegriffen wird.

schale mit einer Zange heraus und behandelt ihren Inhalt, wie vorher angegeben ist.

1956. C. Als Ammoniumfluorid. Bei diesem dritten Verfahren erzeugt man die Fluorwasserstoffsäure in directer Berührung mit dem Silicate. Man setzt zu der Substanz die 4—5fache Menge Ammoniumfluorid oder Ammoniumhydrofluorid[1]), fügt einige Tropfen Wasser hinzu und erwärmt schwach, während man durch Umrühren mit einem Platindrahte ein möglichst inniges Gemisch herzustellen sucht. Dann setzt man concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt auf dem Sandbade so lange, als noch Dämpfe von Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid entweichen. Wenn nöthig, wiederholt man die Operation mit neuen Mengen von Fluorid. Schliesslich dampft man zur Trockne.

Man kann auch anfangs nur mit Ammoniumfluorid behandeln und das Product mit Schwefelsäure aufnehmen.

Der aus Sulfaten bestehende Rückstand wird durch Salzsäure in Lösung gebracht, in welcher sich nun die Metalle ohne weitere Schwierigkeiten bestimmen lassen.

1957. D. Als wirklich gasförmige Fluorwasserstoffsäure (trockener Weg). Bei den beschriebenen Verfahren arbeitet man thatsächlich mit gelöster Fluorwasserstoffsäure. Man kann indessen auch gasförmigen Fluorwasserstoff als solchen anwenden[2]).

Man breitet das Silicat auf dem Boden eines Platinschiffchens aus und schiebt dieses in ein Platinrohr, dessen eines, umgebogenes Ende in Wasser taucht. Während man nun Fluorwasserstoffgas über das Schiffchen leitet, erwärmt man. Das Siliciumfluorid und sonstige flüchtige Fluoride werden in dem Wasser aufgefangen, während die nichtflüchtigen Fluoride im Schiffchen bleiben.

Wir erwähnen das Verfahren nur der Vollständigkeit halber; die Beschaffung des besonderen, theuren Apparates lässt es kaum zur Anwendung kommen.

Kieselsäure und Chrom.

1957a. Man kann in Gegenwart von Kieselsäure das Chrom titrimetrisch bestimmen (§§ 527 ff.), nachdem man es in Chromat übergeführt hat (§§ 547 ff.).

Kieselsäure und Eisen[3]).

1958. Eine wichtige Aufgabe, namentlich in lithologischer Hinsicht, besteht in der Bestimmung der Oxydationsstufe des Eisens in

[1]) Rose: *Pogg. Ann.* **108** (1859), 20.

[2]) Kuhlmann: *C. r.* **58** (1864), 545.

[3]) Hermann (Rose-Finkener: op. cit., II. (1871), 699); Rammelsberg: *Z. Deutsch. Geol. Ges.* **24** (1872), 69; Suida: *Mineral. Mitthlgn., herausg. v. G. Tschermak*, **6** (1876), 3. Lief. (nach *Z. anal. Ch.* **17** (1878), 212); C. Doelter: *Z. anal. Ch.* **18** (1879), 50.

einem Silicate. Die Scheidung des Ferro- und des Ferri-Eisens bereitet keine Schwierigkeiten (§ 736), wenn die Substanz gelöst ist. Bei Silicaten bildet aber die Ueberführung in Lösung unter Ausschluss eines jeden oxydirenden Agens oft nicht unerhebliche Schwierigkeiten.

Wenn das Silicat durch die üblichen Säuren leicht zersetzbar ist, pulvert man es sehr fein und behandelt es mit Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure in einem Kolben, durch welchen man einen Kohlensäurestrom leitet (Fig. 234), oder in einer Schale, welche mit einem Trichter bedeckt ist, durch dessen Röhre man Kohlensäure zutreten lässt (Fig. 235).

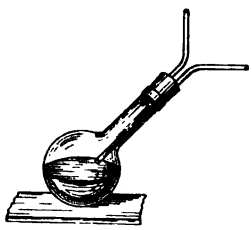


Fig. 234.

Fig. 235.

Um Silicate, welche durch die gewöhnlichen Säuren nicht angegriffen werden, zu zersetzen, kann man die Aufschliessung durch Alkalicarbonate nicht anwenden; am besten bewirkt man die Zersetzung im Einschlussrohr (siehe § 1924).

Nachdem man das Silicat in das Einschlussrohr (Fig. 236) gebracht und dieses leicht ausgezogen hat (Fig. 237), leitet man durch eine lang ausgezogene, enge Röhre Kohlensäure ein, und zwar so, dass diese dicht über dem Boden eintritt; nach dem Herausziehen der Röhre schmilzt man die Einschlussrohr-Oeffnung so schnell wie möglich über der Lampe zu (Fig. 238).

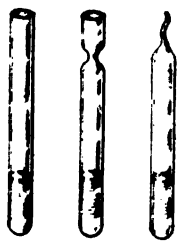


Fig. 236. 237. 238.

Als Säure kann man Salzsäure mit 25 % HCl (1,125 sp. G.) oder schwach verdünnte Schwefelsäure (75 % H_2SO_4, 1,675 sp. G.) unter mehrstündigem Erhitzen auf etwa 200° C. anwenden[1]).

Man hat auch ein Gemisch von Salzsäure oder Schwefelsäure mit Flusssäure vorgeschlagen. Da dasselbe das Einschlussrohr angreift, darf dieses in seiner Masse kein Eisen enthalten; zur Sicherheit führt man neben der Bestimmung einen blinden Versuch mit den gleichen Mengen der Reagentien in einem leeren Rohre aus. Auch muss man sich überzeugen, dass die Flusssäure keine organischen Substanzen enthält, d. h. also eine Permanganatlösung nicht entfärbt.

Zur Umgehung der lästigen Anwendung eines Einschlussrohrs haben verschiedene Autoren ziemlich complicirte Vorrichtungen ersonnen, um den Angriff des Silicates durch das Säuregemisch bei Luftabschluss in einer Atmosphäre von Kohlensäure stattfinden zu lassen[2]).

---

[1]) Das Silicat darf keinen reducirenden Stoff beigemischt enthalten, namentlich kein Sulfid (De Koninck: *Ann. de la Soc. géologique de Belgique* **10** (1883), CI, und *Z. anorg. Ch.* **26** (1901), 123, über den Einfluss von Pyrit; W. F. Hillebrand und H. N. Stokes: *Z. anorg. Ch.* **25** (1900), 326).

[2]) J. P. Cooke: *Sill. Am. J.* [2] **44** (1867), 347; Willbur und Whittlesey: *Ch. N.* **22** (1870), 2; A. R. Leeds: *Z. anal. Ch.* **16** (1877), 323; Doelter: l. cit.

Hermann hat eine Aufschliessung des Silicates durch Borax unter Luftabschluss vorgeschlagen; die Resultate sind indessen nicht befriedigend[1]), da sich schon aus reinem Eisenoxyd und Borax theilweise Ferroborat bildet.

Eigenschaften der Silicofluoride.

1959. 1. Das Wasserstoffsilicofluorid[2]) und die von dieser Säure sich ableitenden Silicofluoride sind farblos; letztere sind zumeist in Wasser löslich; sie verhalten sich gegen Lakmus und die anderen Indicatoren wie Säuren.

2. Man kennt das Wasserstoffsilicofluorid nur als Lösung; dampft man diese ab, so entwickelt sie die Bestandtheile der Säure, d. h. Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid.

3*. Ammoniak, Ammoniumsulfid und Ammoniumcarbonat zersetzen das Wasserstoffsilicofluorid, sowie die anderen Silicofluoride, und fällen Kieselsäure, welche im Ueberschusse der bezeichneten Reagentien unlöslich ist:

$$H_2SiFl_6 + 6NH_3 + 4H_2O = 6NH_4Fl + Si(OH)_4,$$
$$CaSiFl_6 + 4NH_3 + 4H_2O = CaFl_2 + 4NH_4Fl + Si(OH)_4.$$

Bei der Reaction mit dem Sulfide und dem Carbonate findet gleichzeitig eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff bez. Kohlensäure statt.

4. Die Hydrate der fixen Alkalien wirken wie Ammoniak, nur mit dem Unterschiede, dass ein Ueberschuss des Reagens Kieselsäure auflösen kann, besonders in der Wärme.

5*. Die neutralen Kaliumsalze (Chlorid, Nitrat, Acetat) rufen in den Lösungen des Wasserstoffsilicofluorides einen opalisirenden Niederschlag von Kaliumsilicofluorid hervor (siehe § 304, Nr. 6).

6*. Die löslichen Baryumsalze geben in denselben Lösungen einen weissen Niederschlag von Baryumsilicofluorid, $BaSiFl_6$ (siehe § 482, Nr. 10).

7. Die Calciumsalze, sowie die Strontium- und Blei-Salze fällen die Silicofluoride nicht.

8. Das Silbersilicofluorid ist löslich; Silbernitrat giebt daher mit Wasserstoffsilicofluorid und den von ihm derivirenden Salzen keinen Niederschlag.

9. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, werden die Silicofluoride unter Entwickelung von Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid zersetzt:

$$K_2SiFl_6 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2HFl + SiFl_4.$$

[1]) Rammelsberg: l. cit.; Suida: l. cit.

[2]) Oft, aber unrichtig, Kieselfluorwasserstoffsäure genannt; man kann diese Säure auch als ein Doppelfluorid von Wasserstoff und Silicium ($H_2SiFl_6 = 2HFl + SiFl_4$) ansehen.

In Folge der Gegenwart von Fluorwasserstoff wird Glas von den Dämpfen angefressen.

10. Im geschlossenen Rohre erhitzt, geben trockene Silicofluoride gasförmiges Siliciumfluorid, welches an der Luft raucht und in Berührung mit Wasser und besonders mit Ammoniak einen gelatinösen Niederschlag von Kieselsäure abscheidet.

11. Mit Borax und auch mit Phosphorsalz geben sie durchsichtige Perlen (vergl. § 1915, Nr. 7 u. § 1917, Nr. 6).

12. Mit Alkalicarbonat geschmolzen, geben sie eine Masse, welche Alkali-Fluorid und -Silicat, beide in Wasser löslich, enthält.

Bestimmung der Silicofluoride.

A. Durch Wägung.

1960. Durch Kaliumchlorid. Man giesst in die Lösung Kaliumchlorid[1]) in möglichst geringem Ueberschuss, dann ein dem Gemische gleiches Volumen Alkohol, und lässt einen Tag lang stehen.

Das Kaliumsilicofluorid wird auf einem tarirten Filter gesammelt, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Es entspricht der Formel K_2SiFl_6.

B. Durch Titrimetrie.

1961. Durch Acidimetrie[2]). Behandelt man das Wasserstoffsilicofluorid mit einem Alkalihydroxyd, so bildet sich anfangs Silicofluorid:

$$H_2SiFl_6 + 2\,KOH = K_2SiFl_6 + 2\,H_2O;$$

da aber die Silicofluoride sauer reagiren, kann die Endreaction durch Lakmus nicht angezeigt werden. Damit dieser durch Silicofluorid geröthete Indicator seine Farbe unter dem Einflusse des alkalischen Reagens in Blau ändert, muss das anfangs gebildete Silicofluorid zersetzt werden:

$$K_2SiFl_6 + 4\,KOH = 6\,KFl + Si(OH)_4.$$

Es werden also im Ganzen sechs Moleküle Alkalihydrat durch ein Molekül Wasserstoffsilicofluorid neutralisirt; für ein Molekül Silicofluorid hat man aber nur vier Moleküle Alkalihydrat nöthig.

Das Wasserstoffsilicofluorid wird, unter Anwendung von Lakmus als Indicator, unter Erwärmen mit einer Lösung von Kalihydrat titrirt.

C. Durch Densimetrie.

1962. Wie bei allen Säuren, kann die Concentration einer Lösung

[1]) Das Acetat ist vielleicht noch besser geeignet, besonders für die Bestimmung des freien Wasserstoffsilicofluorides.

[2]) Stolba: *J. prakt. Ch.* **89** (1863), 129; *Z. anal. Ch.* **3** (1864), 298.

von reinem Wasserstoffsilicofluorid durch das specifische Gewicht bestimmt werden.

Scheidungsverfahren.

Wasserstoffsilicofluorid und Kieselsäure.

1963. Durch Kaliumchlorid. Die Lösung beider Säuren wird mit Kaliumchlorid behandelt (§ 1960); das Wasserstoffsilicofluorid wird gefällt, während die Kieselsäure in das Filtrat geht, in welchem sie durch Abdampfen nach Zusatz von Salzsäure bestimmt wird.

Wasserstoffsilicofluorid und Fluorwasserstoffsäure.

1964. Durch Kaliumchlorid. Nachdem das Wasserstoffsilicofluorid durch das Kaliumsalz gefällt ist, bestimmt man in dem Filtrate das Fluor durch Calciumchlorid (§ 1582).

Wasserstoffsilicofluorid und Chlorwasserstoff.

1965. Durch Silbernitrat. Man bestimmt jede der beiden Säuren in einer besonderen Probe nach den üblichen Verfahren, also die Chlorwasserstoffsäure durch Silbernitrat.

Wasserstoffsilicofluorid und Metalle.

1965a. Durch Schwefelsäure. Um die Metalle in einer Substanz, welche Wasserstoffsilicofluorid enthält, zu bestimmen, zersetzt man diese durch Abdampfen in Gegenwart von Schwefelsäure, selbstverständlich in einer Platinschale. Das Wasserstoffsilicofluorid wird in einer zweiten, besonderen Probe bestimmt.

Kohlenstoff.

Eigenschaften des Kohlenstoffes.

1966. 1. Der Kohlenstoff kommt im krystallinischen Zustande unter zwei Formen, als Diamant und Graphit, sowie ferner in amorphem Zustande vor.

2*. Der Graphit und der amorphe Kohlenstoff sind schwarz, undurchsichtig und in Wasser wie auch in allen organischen Lösungsmitteln, in Alkalien und den gewöhnlichen Säuren unlöslich (siehe Nr. 6 u. 7).

3. Trockenes Chlor wirkt selbst bei hoher Temperatur nicht auf Kohlenstoff ein.

4. An der Luft oder, besser noch, in Sauerstoff erhitzt, verbrennt der Kohlenstoff und bildet Kohlendioxyd (Kohlensäure-Anhydrid)[1]):

$$C + O_2 = CO_2.$$

Zur Verbrennung des Graphites ist eine sehr hohe Temperatur erforderlich; der amorphe Kohlenstoff verbrennt um so schwerer, einer je intensiveren Hitze er vorher ausgesetzt war.

5. Mit einem leicht Sauerstoff abgebenden Stoffe (z. B. Cuprioxyd, Bleichromat) erhitzt, wird der Kohlenstoff ebenfalls in Kohlensäure umgewandelt:

$$3\,C + 4\,PbCrO_4 = 3\,CO_2 + 4\,PbO + 2Cr_2O_3.$$

6. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt den Kohlenstoff in der Wärme; es entstehen Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Wasser:

$$2\,H_2SO_4 + C = CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

7. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure-Anhydrid oxydirt beim Erhitzen ebenfalls den Kohlenstoff:

$$4\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4 + 3\,C = 3\,CO_2 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O.$$

8. Auf schmelzendes Kaliumnitrat gestreut, verbrennt der Kohlenstoff lebhaft; es entsteht Kaliumcarbonat; das Product reagirt in Folge dessen alkalisch.

Bestimmung des Kohlenstoffes.

A. Durch Wägung.

1967. I. **Durch Isolirung.** Wenn dem Kohlenstoff nur solche Stoffe beigemischt sind, welche in Flüssigkeiten, die auf ihn selbst ohne Einwirkung bleiben, löslich sind, so bestimmt man ihn, indem man die Substanz mit diesen Lösungsmitteln behandelt, den ungelösten Kohlenstoff auf einem tarirten Filter sammelt und nach vollständigem Trocknen wägt. Auf diese Weise bestimmt man z. B. den Kohlenstoff im Schiesspulver, indem man diesem nach einander den Salpeter durch Wasser und den Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entzieht. Wenn die den Kohlenstoff begleitenden Stoffe leicht flüchtig sind (z. B. Wasser), so treibt man sie durch Erwärmen aus und wägt den Rückstand.

1968. II. **Durch den Gewichtsverlust.** Wenn dem Kohlenstoff nur feuerbeständige und durch Glühen an der Luft unveränderliche Stoffe beigesellt sind, so besteht das einfachste Verfahren darin, dass man die Probe röstet und den Rückstand wägt.

Enthält die Substanz Graphit, welcher weniger leicht verbrennbar ist als die amorphen Modificationen, so verbrennt man auch wohl in

---

[1]) Der Kürze halber haben wir das Kohlensäure-Anhydrid bisher meistens als Kohlensäure bezeichnet; wir glauben diese Benennung auch noch deswegen meist weiter beibehalten zu dürfen, weil eine Kohlensäure in theoretischem Sinne, also z. B. H_2CO_3, nicht existirt (vergl. das in § 1915 über die Bezeichnung des Kieselsäure-Anhydrids als Kieselsäure Gesagte).

einem Sauerstoffstrome. Bei genügend langem Erhitzen, bei reichlichem Zutritt von Luft und bei genügend hoher Temperatur ist aber diese Abänderung des Verfahrens nicht durchaus nöthig, besonders wenn man durch wiederholtes Umrühren der Substanz mit einem Platindrahte den Zutritt der Luft zu unverbrannten Partikeln erleichtert.

1969. III. **Durch Umwandlung in Kohlensäure. Trockener Weg**[1]). Die auf einem Schiffchen von Platin oder Porzellan ausgebreitete Substanz wird mit dem Schiffchen in den hinteren Theil eines Rohres aus schwer schmelzbarem Glase (Verbrennungsrohr) von etwa 50 cm Länge, welches in einem Verbrennungsofen liegt, geschoben; der vordere Theil des Rohres ist auf 15—20 cm Länge mit gekörntem Cuprioxyd beschickt, welches zwischen zwei Bauschen aus Asbest oder aus spiralförmig aufgerolltem Kupfergewebe festgehalten wird. An die vordere Oeffnung schliesst sich ein Calciumchlorid-Apparat oder eine sonstige Vorrichtung zum Zurückhalten von Wasserdampf, welcher sich aus der Substanz entwickeln könnte, und dann ein tarirter Kali- oder Natronkalk-Apparat an (s. § 1999).

An dem entgegengesetzten Ende steht das Verbrennungsrohr mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasbehälter (sogen. Gasometer, oder auch einer Stahlflasche mit verdichtetem Gas) in Verbindung. Um den Sauerstoff zu reinigen, leitet man ihn vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr über Natronkalk oder durch Kalilauge und über Calciumchlorid oder mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein.

Nachdem der Apparat dicht schliessend zusammengestellt ist, erhitzt man den ganzen Theil des Verbrennungsrohres, welcher das Cuprioxyd enthält, zu dunklem Rothglühen; dann lässt man Sauerstoff in langsamem Strome zutreten und erhitzt allmählich, von vorne nach hinten vorschreitend, den Theil des Rohres, welcher das Schiffchen enthält.

Der Kohlenstoff wird zuvor durch reinen Sauerstoff leicht zu Kohlensäure verbrannt. Immerhin können auch geringe Mengen von Kohlenoxyd sich bilden. Um auch diese in Kohlensäure umzuwandeln, lässt man das Gasgemisch die Schicht von glühendem Cuprioxyd passiren.

Nachdem die letzte Spur von Kohlenstoff verbrannt ist, leitet man an Stelle des Sauerstoffes während kurzer Zeit einen Strom von reiner Luft durch den Apparat, nicht allein um die letzten Spuren Kohlensäure in den zu ihrer Absorption bestimmten Apparat überzutreiben, sondern ganz besonders, um aus diesem den reinen Sauerstoff, mit welchem er gefüllt ist, zu entfernen und durch Luft zu ersetzen.

Nachdem der tarirte Apparat die Temperatur der Umgebung angenommen hat, bringt man ihn wieder auf die Waage. Die ermittelte

[1]) Dieses Verfahren wurde von Dumas und Stas zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffes angewandt: *C. r.* **11** (1840), 991; *Ann. de ch. et de phys.* [3] **1** (1841), 1; Stas: *Oeuvres complètes* (1894), T. I, 235.

Gewichtszunahme stellt das Gewicht der Kohlensäure dar, welche durch die Verbrennung des Kohlenstoffes gebildet worden ist.

Das Cuprioxyd, welches zur eventuellen Umwandlung des Kohlenoxyds in Kohlensäure angewandt wird, muss, wenigstens zum Theil, durch geschmolzenes und granulirtes Bleichromat ersetzt werden, wenn der zu bestimmende Kohlenstoff von Schwefel oder von Sulfiden, d. h. von Stoffen, welche unter den Versuchsbedingungen Schwefeldioxyd geben, begleitet ist. Denn weil diese Verbindung vom Cuprioxyd wenig oder gar nicht zurückgehalten wird, würde sie von dem Alkalihydrat in dem tarirten Apparate absorbirt werden und das Resultat der Bestimmung müsste falsch werden; das Bleichromat dagegen hält die schweflige Säure zurück, indem sich Bleisulfat bildet:

$$3\,PbCrO_4 + 3\,SO_2 = 3\,PbSO_4 + Cr_2O_3 + CrO_3.$$

1970. IV. **Durch Umwandlung in Kohlensäure. Nasser Weg**[1]). Das Verfahren besteht darin, dass man den Kohlenstoff durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure in einem Kolben verbrennt; wie bei dem vorigen Verfahren wird die erzeugte Kohlensäure in einem tarirten Apparate aufgefangen.

Das Säuregemisch wird in der Art bereitet, dass man z. B. 100 gr Chromsäure-Anhydrid in 300—400 cc Wasser löst und in die Lösung unter Umrühren 75 cc concentrirte Schwefelsäure giesst. Die so erhaltene Flüssigkeit erhitzt man, um sie sicher von jeder Spur organischer Substanz zu befreien, einige Zeit und bewahrt sie, gut gegen Staub geschützt, zur jeweiligen Verwendung auf.

Man hat neuerdings beobachtet, dass bei diesem Verfahren fast immer ein Theil des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd verbrennt. Es ist deshalb erforderlich, das entweichende Gas, bevor man es in den Absorptionsapparat eintreten lässt, über glühendes Cuprioxyd zu leiten.

Da sich die Entwickelung von Kohlensäure nur schwer reguliren lässt, zieht man zu ihrer Absorption Natronkalk der Kalilauge vor (über die zur Absorption von Kohlensäure dienenden Stoffe vergl. § 1999); namentlich zu Beginn der Verbrennung tritt die Entwickelung leicht so heftig ein, dass durch den Gasstrom Kalilauge aus dem sie enthaltenden Apparate herausgeschleudert werden kann.

Bei den zur Ausführung des Verfahrens anzuwendenden Apparaten hat man ganz besonders darauf Rücksicht zu nehmen, dass bei der nassen Verbrennung viel grössere Mengen von Wasserdämpfen als bei der trockenen auftreten. Um nun nicht sehr umfangreiche Vorrichtungen zum Trocknen des entweichenden Gases anwenden zu müssen, leitet man die Wasserdämpfe nach dem Austreten aus dem Zersetzungskolben durch einen energisch wirkenden Kühlapparat. Diesem Theile des ganzen Apparates, in

[1]) R. E. Rogers und W. M. Rogers: *Sill. Am. J.* [2] **5** (1848), 352 und **6** (1848), 110; Brunner: *Pogg. Ann.* **95** (1855), 379; Ullgren: *Ann.* **124** (1862), 59.

Verbindung mit dem Zersetzungskolben, eine möglichst compendiöse und handliche Form zu geben, war man vielfach bemüht. Unter den in Anwendung stehenden Constructionen erwähnen wir besonders die von A. Classen[1]) angegebene Vorrichtung, welche sich in der Regel aus den üblichen Inventarstücken herstellen lässt, aber an dem Uebelstande leidet, dass bei ihr ein Stopfen aus Kork oder Kautschuk, also aus Stoffen, welche theilweise zu Kohlensäure verbrannt werden können, wenn sie von hochgerissenen Tropfen des heissen, oxydirenden Säuregemisches getroffen werden, Verwendung findet. Dieser Mangel ist an dem Ullgren-Finkener'schen Apparate (Fig. 239) vermieden. Er besteht aus dem weithalsigen Zersetzungskolben *A*, auf dessen Hals der doppelt tubulirte Helm *B* aufgeschliffen ist. Durch den einen Tubus geht, eingeschliffen oder eingeschmolzen, das mit einem Hahne versehene, am unteren Ende aufgebogene Trichterrohr *a a*, durch welches man das Säuregemisch in den Kolben gelangen lässt und in welches oben, am Trichter, das Rohr *c* durch einen Schliff dicht eingesetzt werden kann. In den anderen Tubus wird, ebenfalls durch einen Glasschliff, das Ableitungsrohr *b b* dicht eingesetzt; an diesem Rohr ist, ausserhalb des Kolbens[2]), ein kleiner Liebig'scher Kühler *C* angebracht.

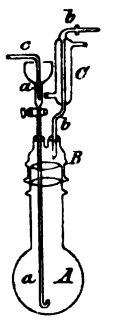


Fig. 239.

Aus dem Rohre *b* gelangt das entwickelte Gas zu einer mit Cuprioxyd beschickten Verbrennungsröhre von etwa 25 cm Länge, welche in einem kleinen Verbrennungsofen oder auch einfach auf einer Asbestunterlage in einer eisernen Rinne liegt und durch ein System von 3 bis 4 Brennern mit breiter Flamme auf Rothgluth erhitzt werden kann. An sie schliesst sich ein geräumiges U-Rohr, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält, und alsdann eine mit etwas concentrirter Schwefelsäure beschickte Volhard'sche Vorlage, durch welche dem Gasstrome der etwa noch vorhandene Rest von Wasserdämpfen entzogen wird, welche aber ganz besonders dazu dient, die Geschwindigkeit des entwickelten Gasstromes zu beobachten und danach die Verbrennung zu reguliren. Für den Fall, dass bei sehr rascher Entwickelung Tropfen von Schwefelsäure fortgerissen werden, lässt man, um diese anzusammeln, ein leeres oder besser mit trockener Glaswolle gefülltes U-Rohr folgen. Aus diesem gelangt der Gasstrom in den tarirten Apparat, in welchem die Kohlensäure absorbirt wird. Er be-

[1]) *Z. anal. Ch.* **15** (1876), 288.

[2]) Neuerdings sind auch Apparate construirt, bei welchen der Kühler innerhalb des Zersetzungskolbens liegt. Die Kühlung ist zwar sehr energisch, aber die Anordnung ist nicht ohne Gefahr. Denn wenn Tropfen der heissen Säure bis zum Kühler hinaufspritzen und das Kühlwasser plötzlich in grosser Menge in die heisse Säure sich ergiesst, ist eine heftige Explosion fast unausbleiblich. Man muss bei Anwendung dieser Apparate darauf achten, dass der Kolbeninhalt ruhig und ohne Stösse siedet.

steht gewöhnlich aus zwei U-Röhren, von welchen jede auf $^3/_4$ ihrer ganzen Länge mit gekörntem Natronkalk und auf den Rest ihrer Länge (dem ganzen Apparate abgewandt) mit Calciumchlorid gefüllt ist. Das letztere Reagens hat die Bestimmung, Wasser, welches in Folge der bei der Absorption eintretenden starken Temperatursteigerung aus dem Natronkalk entweichen kann, zurückzuhalten. Zum Schutze gegen Kohlensäure und Feuchtigkeit der äusseren Luft, welche während der Ausführung der Operation etwa in den Apparat gesaugt werden könnte, bildet ein Rohr mit Natronkalk und Calciumchlorid, welches natürlich nicht tarirt wird, den Schluss des ganzen Apparates.

De Koninck empfiehlt, den Zersetzungskolben mit Kühler geneigt zu legen, damit das in letzterem condensirte Wasser an den Kolbenwänden entlang langsam in das heisse Säuregemisch zurückfliesst und

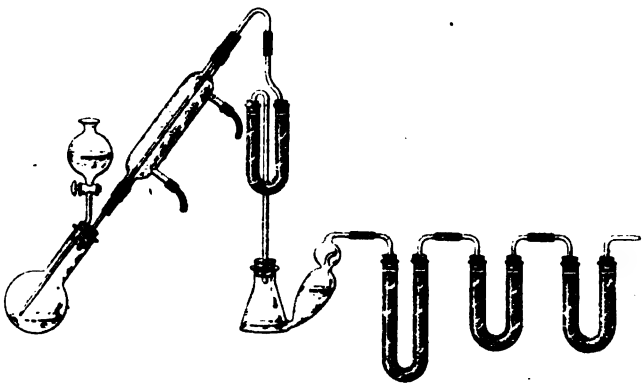


Fig. 240.

nicht plötzliche heftige Dampfentwickelung durch locale Ueberhitzung bewirkt. Die von ihm gegebene Anordnung des Apparates, jedoch ohne Cuprioxyd-Rohr und ohne Schutzrohr, stellt die Abbildung Fig. 240 dar. Sie bedarf nach dem Gesagten keiner weiteren Erläuterung.

Die Ausführung des Versuches ist folgende. Man bringt die zu untersuchende Substanz in den auf eine Asbestunterlage[1]) gestellten Zersetzungskolben *A* (Fig. 239) mit der Vorsicht, dass an den Wänden Nichts hängen bleibt, stellt den Apparat dicht schliessend vollständig zusammen, erhitzt das Cuprioxyd-Rohr, lässt die erforderliche Menge (75 bis 100 cc) des oxydirenden Säuregemisches durch *a a* in den Kolben fliessen, wobei natürlich das Rohr *c* entfernt ist, und schliesst den Hahn von *a a*. Dann erwärmt man den Kolben allmählich, entsprechend der Geschwindigkeit des entwickelten Gasstromes, welche man an der Volhard'schen Vorlage beobachtet; gegen Ende der Operation steigert man die Temperatur kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden der Flüssigkeit.

[1]) Ein Sandbad ist nicht zu empfehlen, weil es nicht genügend schnelle Temperaturregulirung zulässt.

Nachdem die Verbrennung beendigt ist, was nach 30 bis 50 Minuten der Fall zu sein pflegt und was man leicht an dem Erkalten des Absorptionsapparates erkennt, öffnet man den Hahn von *a a*, setzt das Rohr *c* ein und bringt einerseits dieses mit einem Natronkalk-Rohre, andererseits das entgegengesetzte Ende des Apparates, also das Schutzrohr, mit einem Aspirator in Verbindung; man treibt jetzt durch den Apparat einen langsamen Strom von kohlensäurefreier Luft, welcher die letzten Reste der Kohlensäure in den Absorptionsapparat führt und diesen selbst mit Luft füllt. Schliesslich nimmt man den Absorptionsapparat heraus und bringt ihn wieder auf die Waage.

Durch die Abgabe von Sauerstoff wird Chromsäure in schwer lösliches Chromisulfat umgewandelt, welches in dem Zersetzungskolben zu Boden sinkt und sich dort oft sehr fest anlegt. Damit das Eintrittsrohr *a a* durch dieses Salz nicht verstopft wird, ist es an seinem unteren Ende aufgebogen.

B. Durch Titrimetrie.

1971. I. **Durch Barythydrat.** Wir werden später sehen (§ 2001), dass man die Kohlensäure titrimetrisch durch Barythydrat bestimmen kann; es ist klar, dass das Verfahren auf die Bestimmung des Kohlenstoffes angewandt werden kann, nachdem er vollständig zu Kohlensäure oxydirt worden ist.

1971a. II. **Durch Chromsäure.** Imbert und Compan[1]) wollen den Kohlenstoff dadurch bestimmen, dass sie ihn mit Schwefelsäure und Chromsäure in bekannter Menge behandeln (s. § 1970) und den Ueberschuss der Chromsäure jodometrisch bestimmen.

C. Durch Gasometrie.

1972. **Durch Umwandlung in Kohlensäure**[2]). Man bringt den Kohlenstoff in einen Kolben, welcher einen Hahntrichter und einen ansteigenden Kühler trägt; alle Stücke sind genau auf einander geschliffen, um jeden organischen Stoff zu vermeiden (vergl. § 1970, Fig. 239). Das Ende des Kühlers steht durch ein Capillarrohr mit einem gasometrischen Apparate mit Quecksilberfüllung (Nitrometer) in Verbindung. Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, macht man ihn möglichst luftfrei, indem man das Gleichgewichtsrohr des Nitrometers wiederholt senkt und hebt und den Hahn, welcher sich über dem graduirten Theile befindet, nach dem Senken des Gleichgewichtsrohres jedesmal s...

[1]) *Bull. Soc. ch.* [3] **21** (1899), 312.

[2]) Wiborgh: *B.- u. H. Z.* **46** (1887), 233; von Reis: *St. u. E.* **8** (1888), 257; Lunge und Marchlewski: *Z. angew. Ch.* **1891**, 229 u. 412; W. Hempel: *Gasanal. Methoden*, 2. Aufl. (1890), S. 29, u. *Verhdlgn. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbfleisses* **1893**, 640; E. Donath und W. Ehrenhofer: *Oest. Z. f. B.- u. H.-W.* **45** (1897), 285.

dreht, dass die durch das Senken in den graduirten Theil gedrängte Luft nach aussen entweichen kann.

Durch den Hahntrichter lässt man nun das in § 1970, S. 615 beschriebene Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure zu der zu untersuchenden Substanz treten und erwärmt allmählich bis zur vollständigen Verbrennung. Nach dem Erkalten lässt man durch den Hahntrichter 1—2 cc Wasserstoffsuperoxyd zutreten; dieses ruft in Berührung mit der Chromsäure eine Entwickelung von Sauerstoff hervor, welcher die letzten Spuren gelöst gebliebener Kohlensäure aus dem Gemische austreibt.

Um alles Gas in den Nitrometer überzuführen, bringt man durch den Trichter heisses Wasser in den Apparat, bis der Kolben, der Kühler und das Capillarrohr, welches den Kühler mit dem Nitrometer verbindet, gefüllt sind.

Schliesslich bestimmt man das Volumen Kohlensäure, welches in dem Gasgemisch enthalten ist, durch Absorption (siehe § 2002).

Scheidungsverfahren.

Kohlenstoff und Sulfid.

1973. Die Gegenwart von Kohlenstoff ist ohne Einfluss auf die Bestimmung des Sulfides, welches Verfahren man auch wählen mag; nur muss man, wenn man oxydirendes Schmelzen anwendet, dafür sorgen, dass ein plötzliches Aufflammen vermieden wird (siehe § 1644).

Will man umgekehrt den Kohlenstoff auf trockenem Wege bestimmen (§ 1969), so muss man das Verbrennungsrohr mit Bleichromat beschicken (§ 1969, S. 615), um das entstehende Schwefeldioxyd zurückzuhalten. Die Chromatfüllung muss um so ausgedehnter sein, je höher der Gehalt an Sulfid ist.

Kohlenstoff und Schwefel[1]).

1974. Man bestimmt den Schwefel entweder durch Oxydation unmittelbar in dem Gemische (§ 1597) oder durch Extraction mittels Schwefelkohlenstoff (§ 1596).

Um den Kohlenstoff zu bestimmen, kann man ihn nach Extraction des Schwefels auf einem tarirten Filter sammeln oder ihn verbrennen. Wenn man in letzterem Falle den nassen Weg anwendet (§ 1970), so kann die Bestimmung in Gegenwart des Schwefels geschehen; bei Verbrennung auf trockenem Wege ist indessen anzurathen, vorher den Schwefel, wenigstens zum grössten Theile, durch Schwefelkohlenstoff oder ein anderes Lösungsmittel zu entfernen (siehe § 1973).

Kohlenstoff und Chlorid oder Bromid.

1975. Zur Bestimmung des Chlorides scheidet man es vom

[1]) Ueber die Analyse des Schiesspulvers siehe die Specialwerke über technische Analyse.

Kohlenstoffe durch Wasser oder verdünnte und kalte Salpetersäure. Den Kohlenstoff bestimmt man im Rückstande.

In Gegenwart von Chlorid, selbst von Silberchlorid, kann man den Kohlenstoff nicht durch Verbrennen mittels Chromsäure (§ 1970) bestimmen; denn alle Chloride, welcher Art sie auch sein mögen, veranlassen unter diesen Umständen eine Entwickelung von Chlor. Freilich liesse sich das Chlor zurückhalten, indem man das Gas über ein poröses Metall, etwa reducirtes Silber, leitet; dadurch würde aber der Apparat complicirt werden.

Kohlenstoff und andere Stoffe.

1976. Wenn man das über die Bestimmung des Kohlenstoffes Gesagte überlegt, wird man leicht die Verfahren herausfinden, welche für die Analyse von Substanzen, welche den Kohlenstoff mit anderen als den in den letzten Paragraphen genannten Stoffen gemischt enthalten, zu wählen sind.

Eigenschaften der Metallcarbide.

1977. Die Metallcarbide sind im Allgemeinen bis jetzt noch nicht sehr bekannt; sie kommen in Legirungen, besonders in Eisensorten (Roheisen, Stahl, Ferromangan, Ferrochrom etc.) vor. Neuerdings jedoch ist das Calciumcarbid zu grosser technischer Bedeutung gelangt. Ferner erwähnen wir noch das Siliciumcarbid (Carborundum).

1*. Die nicht oxydirenden Säuren lösen die Carbide des Eisens und Mangans auf, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und anderen organischen Verbindungen[1]).

Aehnlich wirkt Wasser auf einige Carbide, wie z. B. Calcium- und Magnesiumcarbid; so entstehen aus Calciumcarbid und Wasser Calciumhydrat und Acetylen:

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Aluminium- (auch Beryllium-) Carbid zersetzt das Wasser unter Bildung von Methan.

2. Salpetersäure zersetzt und löst die Carbide des Eisens beim Erwärmen vollständig; die Lösung ist durch organische Stoffe (Säuren?) braun gefärbt.

3. In einem Sauerstoffstrome stark erhitzt, werden die Carbide oxydirt; der Kohlenstoff wird in Kohlensäure verwandelt.

4*. In einem Strome von trockenem Chlor erhitzt, verhalten sich die Carbide wie ein einfaches Gemisch; das Metall wird in Chlorid umgewandelt und, wenn dieses flüchtig ist, durch das Chlor fortgeführt (Eisen-

[1]) Hahn: *Ann.* **129** (1864), 57; *Z. anal. Ch.* **4** (1865), 209; E. Prost: *Bull. Ac. roy. d. Sc. de Belgique* [3] **16** (1888), 216; De Koninck: *R. univ. d. M.* [3] **11** (1890), 308.

carbid); der Kohlenstoff bleibt, beinahe vollständig[1]), unangegriffen zurück.

5*. Die Carbide des Eisens und des Mangans werden von manchen Metallsalzen, namentlich Kupfersalzen, zersetzt; die Metalle werden gelöst und der Kohlenstoff bleibt zurück.

Bestimmung der Carbide.

1977a. In Folge der nicht unbedeutenden Rolle, welche das Calciumcarbid, das einzige im Handel in grösserer Menge vorkommende Metallcarbid, spielt, soll nachstehend das bezüglich seiner Analyse Wichtige zusammengefasst werden.

Die grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Carbidstücke, selbst von gleicher Provenienz, sowie die grosse Zersetzbarkeit des Carbides durch die Luftfeuchtigkeit bedingen die schnelle Herstellung und Inarbeitnahme einer grösseren Durchschnittsprobe zur Analyse (50—100 gr)[2]).

Die Zersetzung des Carbides erfolgt in einem Gefäss mit Gasableitungsrohr, entweder durch Zutropfenlassen von Wasser oder wässriger concentrirter Natriumchlorid-Lösung[3]) zu dem Carbid, oder lieber umgekehrt durch allmähliches Eintragen des Carbides in die Zersetzungsflüssigkeit[4]).

Da die Bewerthung des Carbides nicht nach dem Gehalt an Kohlenstoff bezw. Carbid, sondern nach der Gasausbeute geschieht, läuft demgemäss die Analyse des Carbides gewöhnlich auf eine gasometrische Bestimmung der entwickelten Gasmenge[5]) hinaus. Dieselbe wird entweder direct in einem grossen Gasometer oder einer grossen in $^1/_{10}$-Liter graduirten Flasche, welche mit einer zweiten Flasche zur Niveauausgleichung durch einen weiten Schlauch verbunden ist, über einer Absperrflüssigkeit (am besten conc. Natriumchlorid-Lösung) aufgefangen und gemessen, oder indirect bestimmt, indem man das aus dem Gasrecipienten von dem eintretenden Gase verdrängte Flüssigkeitsvolumen in ein graduirtes Gefäss einfliessen lässt und in letzterem misst.

[1]) R. Lorenz: *Z. angew. Ch.* **1893**, 635.

[2]) Steht eine verschliessbare Vorrichtung zum Zerkleinern, z. B. eine Kugelmühle, zur Verfügung, so werden darin ca. 100 gr Stücken-Carbid gemahlen; von der so erhaltenen, ausserordentlich gut gemischten Mahlung brauchen dann nur 10 gr abgewogen zu werden, so dass bedeutend kleinere Messgefässe verwendet werden können.

[3]) Acetylen löst sich in Wasser ziemlich beträchtlich, dagegen sehr wenig in concentrirter Kochsalzlösung. Für genaue Analysen muss die Sperrflüssigkeit — auch selbst conc. Kochsalzlösung — vorher mit Acetylen gesättigt werden, was durch einen Vorversuch erreicht wird. — Auch Wasserglaslösung findet statt Kochsalzlösung Anwendung.

[4]) Lunge und Cedercreutz: *Z. angew. Ch.* **1897**, 651.

[5]) Hierbei wird gewöhnlich die gesammte entwickelte Gasmenge als Acetylen angesprochen. Für genaue Bestimmungen müssten von den dem Acetylen beigemischten Verunreinigungen: Wasserstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff, wenigstens die Mengen der drei letzten Gase bestimmt und berücksichtigt werden.

Bamberger[1]), auch H. Erdmann gemeinsam mit M. von Unruh[2]) haben Zersetzungsapparate und Verfahren beschrieben, welche eine gewichtsanalytische Bestimmung der Gasausbeute bezwecken. Sie verfahren analog wie für eine gewichtsanalytische, indirecte Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten durch Differenz, d. h. sie bestimmen den Gewichtsverlust des Inhalts eines mit bekannter Menge Carbid und Natriumchlorid-Lösung gefüllten, mit einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehenen Zersetzungsapparates, nachdem durch sehr langsames Auftropfen der Kochsalzlösung auf das Carbid die Zersetzung desselben allmählich (in 3—4 Stunden) bewirkt ist.

Bestimmung des Kohlenstoffes in Metallen und Legirungen, speciell der Eisensorten[3]).

1978. Diese Bestimmung hat vorzugsweise praktische Bedeutung bei der Analyse des Roheisens, Stahls und anderer Eisensorten, sowie auch der Mangan- und Nickel-Legirungen. Es würde sich von dem Zwecke unseres Buches zu weit entfernen, wenn wir die verschiedenen in Vorschlag gebrachten und in regelmässiger Anwendung stehenden Verfahren eingehend besprechen wollten; wir müssen uns vielmehr auf einen kurzen Abriss derjenigen Verfahren beschränken, welche in die Praxis vorzugsweise Eingang gefunden haben. Zunächst haben wir darauf hinzuweisen, dass in den Eisensorten der Kohlenstoff hauptsächlich in chemischer Bindung als Carbid-Kohlenstoff und in elementarer Form als Graphit vorkommen kann, und dass diese beiden Modificationen oft getrennt werden müssen.

1. Bestimmung des Gesammt-Kohlenstoffes in Eisensorten.

A. Durch Wägung.

1979. I. **Durch unmittelbare Verbrennung.** 1. Auf trockenem Wege. Es gelingt kaum, selbst wenn das Eisen sehr fein vertheilt ist, den in ihm enthaltenen Kohlenstoff durch Glühen in einem Sauerstoffstrome vollständig in Kohlensäure umzuwandeln. Der Grund liegt darin, dass sich, verhältnissmässig leicht, schmelzbares Ferroferrioxyd bildet, welches noch vorhandenes metallisches Eisen umhüllt und gegen den Angriff durch den Sauerstoff schützt. Viele der hervorragendsten Chemiker (wir nennen nur H. Rose, Wöhler, Regnault) haben sich mit diesem Verfahren beschäftigt; sie sind aber auch dann nicht zum Ziele ge-

[1]) *Z. angew. Ch.* **1898**, 243.

[2]) *J. prakt. Ch.* [N. F.] **61** (1900), 233.

[3]) Siehe Ledebur: *Verhdlgn. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbfleisses* **1893**, 280; Hempel: das. S. 460. Siehe auch *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 725 ff., u. **34** (1895), 191 ff. Aus der überaus umfangreichen Litteratur erwähnen wir gerade diese Abhandlungen, weil sie die üblichsten Verfahren kritisch besprechen.

kommen, als sie versuchten, das Eisen in Mischung mit Cuprioxyd, Bleichromat oder anderen Chromaten mit Kaliumchlorat, mit oder ohne Zuhülfenahme von reinem Sauerstoff, vollständig zu verbrennen. Zu erwähnen ist aber, dass Pettersson und Smitt[1]) genaue Resultate erhielten, indem sie die Oxydation des Eisens durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat bewerkstelligten, und Lorenz[2]), indem er auf das zum Schmelzen (also auf Weissgluth) erhitzte Eisen Sauerstoff leitete.

2. Auf nassem Wege. Jüptner von Jonstorff[3]) hat (unseres Wissens) zuerst versucht, das Chromsäure-Schwefelsäure-Verfahren (siehe § 1970) unmittelbar auf Eisen anzuwenden. Es stellte sich heraus, dass das Verfahren in seiner ursprünglichen Form zu niedrige Resultate gab. Durch Einschaltung eines Cuprioxyd-Rohres (Sarnström[4]), Ledebur[5])) gelang aber die vollständige Ueberführung des Kohlenstoffes in Kohlensäure. Das Verfahren wird so ausgeführt, wie wir oben (§ 1970) beschrieben haben. Nach W. Hempel[6]) wird der Kohlenstoff, ohne Anwendung eines Cuprioxyd-Rohres, vollständig in Kohlensäure übergeführt, wenn man das Eisen in Gegenwart von Quecksilber mit dem oxydirenden Säuregemisch behandelt.

1980. II. **Durch trockenes Chlor.** Dieses von Wöhler herrührende Verfahren besteht darin, dass man das Eisen in einem Porzellanschiffchen, welches in ein Verbrennungsrohr eingeschoben ist, zuerst in einem Strome von trockenem Chlor erhitzt (siehe § 1977, Nr. 4) und unter fortgesetzter Chlorzuführung wieder erkalten lässt, sodann, nach dem Erkalten, das Schiffchen mit dem zurückgebliebenen Kohlenstoff vollständig von Chlor und Chloriden reinigt, und nun in einem neuen Verbrennungsrohre, nach dem in § 1969 beschriebenen Verfahren, in einem Strome von Sauerstoff erhitzt. Die entstandene Kohlensäure lässt man von einem Absorptionsmittel in tarirten Röhren absorbiren.

Das Verfahren ist nur mit dem Uebelstande verbunden, dass es schwer hält, ganz reines, von Sauerstoff absolut freies Chlor darzustellen; denn es ist klar, dass durch den beigemischten Sauerstoff bereits in dem ersten Theile des Verfahrens Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt und der späteren Bestimmung entzogen würde[7]). Jedoch wird das Chlor genügend gereinigt, wenn man es durch ein mit kleinstückiger, gereinigter, ganz trockener Holzkohle gefülltes und auf Rothgluth erhitztes Rohr leitet[8]) (siehe § 1913).

[1]) *Z. anal. Ch.* **32** (1893), 385.

[2]) *Z. angew. Ch.* **1893**, 395.

[3]) *Oest. Z. f. B.- u. H.-W.* **31** (1883), 592.

[4]) *Jern-Kontorets Annaler* (Stockholm) [N. F.] **39** (1884), 385; *B.- u. H. Z.* **44** (1885), 82.

[5]) *Leitfaden f. Eisenhütten-Laboratorien*, 5. Aufl. (1900), S. 64.

[6]) L. cit.

[7]) Ueber die Fehlerquellen des Chlor-Verfahrens vergl. Lorenz: *Z. angew. Ch.* **1893**, 395.

[8]) Siehe Ledebur: op. cit., S. 69.

1981. III. **Durch Cuprisalze.** Neutrale Cuprisalze zersetzen kohlenstoffhaltiges Eisen in der Art, dass das Eisen in Lösung geht und der Kohlenstoff (wahrscheinlich zum Theil in Form unlöslicher organischer Verbindungen) zurückbleibt. Das Cuprisalz muss absolut säurefrei sein, da sich anderenfalls flüchtige Kohlenwasserstoffe bilden (vergl. 1977, Nr. 1); ist aber das Eisencarbid erst zersetzt, so ist Salzsäure ohne Einfluss auf den ausgeschiedenen Kohlenstoff, bez. dessen Verbindungen.

An Stelle des in Lösung gehenden Eisens scheidet sich metallisches Kupfer ab. Man bringt dasselbe möglichst vollständig in Lösung, indem man den Rückstand mit überschüssigem Cuprichlorid oder Ferrichlorid behandelt; das entstehende Cuprochlorid wird durch die im Ueberschusse angewandten Alkali-Chloride und durch Zusatz von etwas Salzsäure in Lösung gehalten.

Nach Entfernen des metallischen Kupfers, oder wenigstens des weitaus grössten Theiles desselben, sammelt man den schwarzen oder bräunlichen Rückstand in einem mit Asbest ausgelegten gewöhnlichen Trichter[1]) und wäscht ihn erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser vollständig aus, um ihn alsdann auf trockenem (§ 1969) oder auf nassem Wege (§ 1970) zu verbrennen. Im ersteren Falle trocknet man ihn vorher und bringt ihn ohne Verlust, die Trichterwand mit schwach angenetzten Asbestbäuschchen abreibend, in ein Schiffchen. Für die Verbrennung auf nassem Wege kann man den noch feuchten Rückstand leicht in den Zersetzungskolben einführen.

Das Verfahren wurde bereits von Berzelius[2]) angewandt, und zwar benutzte derselbe Cuprichlorid oder ein Gemisch von Cuprisulfat und Natriumchlorid im einfachen Verhältniss ihrer Molekülgewichte. Reines Cuprisulfat veranlasst die Bildung von flüchtigen Kohlenstoffverbindungen, ähnlich wie Säuren; man erleidet daher bei seiner Anwendung Verluste. An Stelle des Cuprichlorides oder des bezeichneten Chlorid-Sulfat-Gemisches wendet man jetzt gewöhnlich Ammonium-Cupri-Chlorid an[3]).

1982. IV. **Andere Verfahren, den Kohlenstoff zu isoliren**[4]). Zur Zersetzung der Eisencarbide sind auch Mercurichlorid (Boussingault[5]) und Silberchlorid (Berzelius, Gurlt) empfohlen; da sie aber den Cuprisalzen gegenüber keine Vorzüge bieten, sind sie kaum zu einer

[1]) Filtrirröhren sind nicht zu empfehlen, weil ihre Reinigung Schwierigkeit macht.

[2]) *Lehrb. d. Chemie*, übers. von Wöhler, 3. Aufl. (1833/41), Bd. X, S. 11[5] (nach R. Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., II. (1887), 414).

[3]) A. S. Mc Creath: *Dingl.* **225** (1877), 369. Vergl. Lorenz: *Z. angew. Ch.* **1893**, 316.

[4]) Wir machen auf die sehr vollständige Zusammenstellung in *Z. anal. Ch.* **34** (1895), 191 ff. aufmerksam.

[5]) *C. r.* **66** (1868), 873; *Ann. de ch. et de phys.* [4] **19** (1870), 78; ebend. [5] **5** (1875), 148.

allgemeinen Anwendung gekommen. Silberchlorid soll mit grosser Sicherheit die Entstehung flüchtiger Kohlenstoffverbindungen hindern; da es aber ein fester Körper ist, wirkt es sehr langsam.

Eggertz[1]) zersetzt das Eisencarbid durch eisgekühltes Jodwasser, welches einen aus 60% Kohlenstoff, 16% Jod und 22,5% Wasser bestehenden, der Formel $C_{80}J_2, 20H_2O$ entsprechenden Rückstand hinterlassen soll. Ebenso ist eisgekühltes Bromwasser vorgeschlagen worden.

Weyl[2]) bewirkt die Zersetzung unter Einwirkung des elektrischen Stromes, indem er das zu untersuchende Eisen als Anode, ein Platinblech als Kathode und verdünnte Salzsäure als Elektrolyt benutzt. Das Verfahren hat sich als durchaus ungenau herausgestellt.

Ferner ist versucht worden, das Eisen durch Erhitzen mit trockenem Chlorwasserstoffgas (Sainte-Claire Deville) und durch Erhitzen mit trockenem Mercurichlorid (Boussingault[3])) zu verflüchtigen.

B. Durch Gasometrie.

1983. Von dem zu untersuchenden Eisen werden 0,1 bis 0,2 gr mit einer gesättigten Lösung von Cuprisulfat behandelt; es ist nicht unbedingt erforderlich, dass die Zersetzung des Eisens ganz vollständig ist. Der kohlige Rückstand, sowie das ausgeschiedene Kupfer und das unangegriffene Eisen werden durch Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt und die entstandene Kohlensäure wird, wie wir in § 1972 beschrieben haben, in einer Gasburette aufgefangen. Ihr Volumen wird durch Absorption mittels Kalilauge bestimmt. Das Verfahren kann nicht genau sein, weil Cuprisulfat zur Entwickelung von Kohlenwasserstoffen Veranlassung giebt (s. § 1981).

Parry[4]) verbrennt den in irgend einer Weise abgeschiedenen kohligen Rückstand durch Cuprioxyd in einer mittels einer Sprengelschen Luftpumpe evacuirten Verbrennungsröhre und sammelt die Kohlensäure in einer Messröhre über Quecksilber.

2. Bestimmung des Graphit-Kohlenstoffes in Eisensorten.

1984. Man behandelt das Eisen mit heisser Salzsäure (1,12 sp. G.), erhält das Gemisch einige Zeit im Sieden, sammelt den Rückstand auf einem Asbestfilter und wäscht ihn mit Wasser, dann mit Kalilauge und schliesslich mit Alkohol und Aether aus. Man hat jetzt den ganzen Graphit-Kohlenstoff, frei von Carbid-Kohlenstoff, im Rückstande, welchen man auf nassem oder auf trockenem Wege verbrennt und in Form von Kohlensäure nach einem der besprochenen Verfahren bestimmt.

---

[1]) *Z. anal. Ch.* **2** (1863), 433 nach *Ch. N.* **7** (1863), 254.

[2]) *Pogg. Ann.* **114** (1861), 507; *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 112 u. 250.

[3]) L. cit.

[4]) A. A. Blair: *The chem. Anal. of Iron*, 1. Ed (Philadelphia 1888), 135.

Die Behandlung des Rückstandes mit Kalilauge, Alkohol und Aether bezweckt, kohlenstoffhaltige Verbindungen, welche aus dem Carbide stammen, zu entfernen.

An Stelle der Salzsäure wendet man auch, und vielleicht besser, Salpetersäure (1,2 sp. G.) an.

3. Bestimmung des Carbid-Kohlenstoffes in Eisensorten.

Durch Colorimetrie.

1985. Behandelt man ein Eisencarbid mit Salpetersäure, so erhält man eine braun gefärbte Lösung, deren Farbenton von der Menge des in ihr gelösten Kohlenstoffes abhängig ist.

Dieses Verhalten hat Eggertz[1]) zu einem Verfahren der colorimetrischen Kohlenstoff-Bestimmung benutzt, welches in den Laboratorien der Stahlwerke die ausgedehnteste Anwendung gefunden hat.

Von dem zu untersuchenden Stahl behandelt man 0,1 gr in einem graduirten Reagircylinder (Eggertz'sche Röhre) mit Salpetersäure (1,2 sp. G.) bis zur vollständigen Lösung. In genau gleicher Weise löst man die gleiche Menge eines Stahles, dessen Kohlenstoffgehalt genau bekannt ist, auf. Beide Lösungen werden so weit mit Wasser verdünnt, dass ihre Färbungen übereinstimmen. Zum Vergleiche bedient man sich eines Gestelles für Reagircylinder (Fig. 241), dessen Rückwand durch eine Milchglasscheibe geschlossen ist (s. § 258).

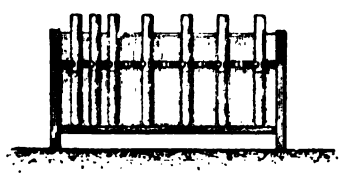


Fig. 241.

Statt des Verfahrens durch Verdünnung kann man auch — und wohl besser — dasjenige mit einer Scala anwenden. Die Scala wird erhalten, indem man von einer Reihe von Stahlmustern mit bekanntem Kohlenstoffgehalt dieselbe Menge (0,1—0,2 gr) in Salpetersäure auflöst (siehe § 259, Bd. I, S. 240).

Das Verfahren giebt nur dann gute Resultate, wenn die typischen Lösungen und die Versuchslösungen bis auf das Kleinste in gleicher Weise bereitet sind; sie sind schon dann nicht mehr mit Sicherheit vergleichbar, wenn beide Stahle nach verschiedenen Verfahren, z. B. der typische Stahl nach dem „basischen", der zu untersuchende Stahl nach dem „sauren" Bessemer-Verfahren dargestellt sind[2]). Zur Controlle des Betriebes des gleichen technischen Verfahrens leistet das bezeichnete

[1]) *Z. anal. Ch.* **2** (1863), 434 nach *Ch. N.* **7** (1863), 254 ff.

[2]) Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass auch der chemisch gebundene, d. h. der unter den gegebenen Bedingungen lösliche Kohlenstoff in verschiedener Modification vorhanden ist. Wir können diese technische und analytisch noch nicht geklärte Frage nur erwähnen.

Untersuchungsverfahren gute Dienste[1]). Auf Eisensorten, welche Graphit enthalten, ist es nicht anwendbar.

Neuerdings hat Peipers[2]) vorgeschlagen und empfohlen, den Kohlenstoff durch eine Strichprobe zu bestimmen. Man setzt auf eine unglasirte Porzellanplatte eine Anzahl Striche mit verschiedenen Stiften von Stahl, deren Kohlenstoffgehalt genau bekannt ist, und zwischen je zwei dieser Striche einen Strich mit dem zu untersuchenden Eisen; dann taucht man die Platte in eine Lösung von Ammonium-Cuprichlorid und vergleicht die Färbungen des zurückbleibenden Kohlenstoffes.

Scheidungsverfahren.

Carbid-Kohlenstoff und Graphit-Kohlenstoff.

1986. Man bestimmt in einer Probe den Gesammt-Kohlenstoff (§§ 1979—1983) und in einer zweiten Probe den Graphit (§ 1984); den Carbid-Kohlenstoff erhält man aus der Differenz. Nach dem in § 1985 Gesagten ist es nicht angängig, den Carbid-Kohlenstoff colorimetrisch und den Graphit-Kohlenstoff aus der Differenz zu bestimmen.

Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, beide Kohlenstoffarten in einer und derselben Probe zu bestimmen, indem man zunächst durch ein weniger energisch als Chromsäure wirkendes Mittel, z. B. durch Permanganat in Gegenwart von Schwefelsäure[3]), den Carbid-Kohlenstoff und in dem Rückstande den Graphit-Kohlenstoff bestimmt.

Carbid und Sulfid, Phosphid oder Silicid.

1987. Diese Verbindungen kommen neben einander in den Eisensorten vor.

Man bestimmt jede von ihnen in einer besonderen Probe, ohne auf die anderen besondere Rücksicht zu nehmen. Phosphor und Silicium können durch geeignete Verfahren auch sehr gut in derselben Probe — ebenso wie Schwefel und Silicium — bestimmt werden. In dem Falle, dass man Handelseisen durch ein Metallsalz zersetzt hat, bleibt auch der Schwefel in elementarem Zustande im Rückstande (siehe §§ 1647a und 1648a); zu der Verbrennung auf trockenem Wege muss man daher in diesem Falle Bleichromat benutzen (§ 1969).

[1]) Auf eine von J. Spuller (*Ch.-Z.* **23** (1899), 476) vorgeschlagene Modification des Verfahrens machen wir aufmerksam.

[2]) E. Volmer: *St. u. E.* **15** (1895), 199.

[3]) Einige Versuche gaben zum Theil befriedigende, zum Theil ungenaue Resultate. Vielleicht nimmt ein Fachgenosse diese oder ähnliche Versuche wieder auf. (Meineke.)

Eigenschaften des Kohlenoxyds.

1988. 1. Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser fast unlösliches, in Alkohol etwas lösliches Gas; es wirkt in hohem Grade giftig. Ein Liter Kohlenoxyd wiegt, unter normalen Bedingungen, 1,2582 gr.

2. Alkalihydrate, Alkalipyrogallate, Ferrosalzlösungen, Phosphor sind ohne Wirkung auf dieses Gas; es trübt weder Kalkwasser noch Barytwasser.

3*. An der Luft entzündet, verbrennt das Kohlenoxyd mit blauer Flamme; es wird in Kohlensäure umgewandelt:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

4. Mit Sauerstoff gemischt und entzündet, giebt es ebenfalls Kohlensäure. Wie die Formel

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$
$$2\text{ Vol. } 1\text{ Vol. } 2\text{ Vol.}$$

zeigt, ist das Volumen der entstandenen Kohlensäure gleich dem Volumen des angewandten Kohlenoxyds, und die totale Volumenverminderung, die Contraction, ist halb so gross, wie das Volumen des Oxydes.

5. Wenn man Kohlenoxyd über rothglühendes Cuprioxyd leitet, so oxydirt es sich auf Kosten des letzteren:

$$CO + 2\,CuO = CO_2 + Cu_2O, \text{ oder } CO + CuO = CO_2 + Cu.$$

An Stelle des Cuprioxydes kann man auch Bleichromat anwenden (vergl. § 1966, Nr. 5).

6*. Cuprochlorid-Lösungen (Cuprochlorid in Salzsäure gelöst, ferner Ammonium- oder Ammoniak-Cuprochlorid) absorbiren in der Kälte Kohlenoxyd; es entsteht die wenig beständige Verbindung $Cu_2Cl_2, CO, 2\,H_2O$ [1]).

7*. Kohlenoxyd reducirt gelöstes Palladochlorid:

$$PdCl_2 + H_2O + CO = Pd + 2\,HCl + CO_2.$$

Die Reaction vollzieht sich langsam, wenn man das Kohlenoxyd im Gaszustande anwendet, dagegen schnell, wenn es in einer neutralen oder sauren Lösung von Cuprochlorid gelöst ist, obwohl dieses letztere für sich ohne Einwirkung auf das Palladosalz ist [2]). Ueberschuss an Salzsäure oder Ammonium- bez. Natriumchlorid ist der Reduction hinderlich.

8. Silbersalze in ammoniakalischer Lösung werden von Kohlenoxyd schon in der Kälte reducirt. Das Kohlenoxyd unterscheidet sich hierdurch von reinem Wasserstoff [3]).

9. Kohlenoxyd reducirt die Jodsäure in der Wärme und zwar schon bei 150° C. [4]).

---

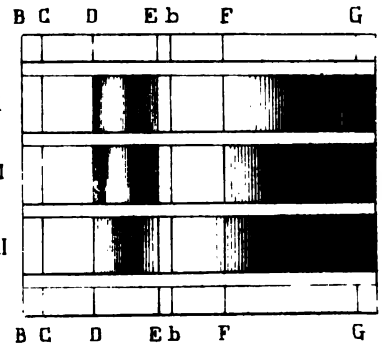
[1]) Leblanc: *C. r.* **30** (1850), 483; Berthelot: *L'Institut* **24** (1856), 101.

[2]) Cl. Winkler: *Z. anal. Ch.* **28** (1889), 273.

[3]) Berthelot: *Bull. Soc. ch.* [3] **5** (1891), 569.

[4]) Ditte: *Bull. Soc. ch.* [2] **13** (1870), 318; C. De la Harpe und F. Reverdin: *Bull. Soc. ch.* [3] **1** (1889), 163.

10. Kohlenoxyd wird in der Kälte von dem Farbstoffe des Blutes, dem Hämoglobin, absorbirt, selbst wenn dieser durch Wasser stark verdünnt ist. Das Blut, welches Kohlenoxyd absorbirt hat, zeigt auf Zusatz eines Reductionsmittels, namentlich von farblosem Ammoniumsulfid, ein Absorptionsspectrum, welches sich von dem Spectrum eines normalen Blutes unter den gleichen Umständen unterscheidet: Ammoniumsulfid verändert, wie Fig. 242 zeigt, das Spectrum des normalen Blutes, dagegen nicht das Spectrum des Blutes, welches Kohlenoxyd enthält.



I Spectrum des normalen Blutes.
II Spectrum von Blut, welches Kohlenoxyd enthält, vor und nach der Behandlung mit Ammoniumsulfid.
III Spectrum des normalen Blutes nach Zusatz von Ammoniumsulfid.
Die Buchstaben bezeichnen die Hauptlinien des Sonnenspectrums.
Fig. 242.

Bestimmung des Kohlenoxyds.

A. Durch Wägung.

1989. Durch Umwandlung in Kohlensäure. Das abgemessene Gasvolumen wird, nachdem es eventuell durch Ueberleiten über Natronkalk von Kohlensäure befreit ist, getrocknet und durch ein Rohr mit rothglühendem Cuprioxyd geleitet; die so entstandene Kohlensäure wird in einem tarirten Apparate von Natronkalk oder Kalilauge absorbirt; die Gewichtszunahme giebt das Gewicht der Kohlensäure (s. § 1999).

Um sehr kleine Mengen Kohlenoxyd, welche in einem grossen Volumen fremder Gase enthalten sind, aufzufinden und gleichzeitig zu bestimmen, lässt man das Gas in einzelnen Blasen durch Röhren mit Kalilauge oder Natronkalk treten, so dass jede Spur von Kohlensäure zurückgehalten wird; dann leitet man es durch eine Winkler'sche Spirale (§ 1999, Fig. 248) mit einer vollkommen klaren Lösung von Barythydrat (welche klar bleiben muss, wenn alle Kohlensäure absorbirt war), sodann über rothglühendes Cuprioxyd und zuletzt wieder durch eine Spirale mit Barytwasser.

Damit nicht Kohlensäure der Luft von dem Barytwasser absorbirt werden kann, versieht man die zweite Spirale mit einem mit Natronkalk beschickten Schutzrohre.

Enthielt das untersuchte Gas Kohlenoxyd, so ruft die aus ihm entstandene Kohlensäure in dem letzten Barytwasser eine Trübung hervor; man kann den Niederschlag sammeln und wägen (§ 2000) oder ihn alkalimetrisch bestimmen und die seinem Gewichte entsprechende Menge Kohlenoxyd berechnen.

B. Durch Titrimetrie.

1990. I. **Durch Barythydrat.** Das Kohlenoxyd wird wie bei dem vorigen Verfahren in Kohlensäure umgewandelt; diese wird durch Einleiten in im Ueberschuss bemessenes Barytwasser und Titriren des Ueberschusses bestimmt (§ 2001).

1990a. II. **Durch Jodsäure**[1]). Das von Staub, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd befreite Gas (Luft) wird durch ein Jodsäure enthaltendes U-Rohr geleitet, welches in einem Oelbade auf 150—200° C. erhitzt wird (vergl. § 1992a). Das frei gemachte Jod wird in einer Kaliumjodid-Lösung aufgefangen und mit entsprechend verdünnter ($^1/_{100}$- oder selbst $^1/_{1000}$normaler) Natriumhyposulfit-Lösung titrirt.

C. Durch Gasometrie.

1991. I. **Durch Absorption.** Das abgemessene Volumen des Gases wird von eventuell beigemischtem Sauerstoff durch Kaliumpyrogallat oder durch Ferrotartrat befreit (§ 1360) und dann wieder gemessen. Das Ferrotartrat ist dem Pyrogallate vorzuziehen, weil aus letzterem in Folge der Sauerstoff-Absorption kleine Mengen von Kohlenoxyd gebildet werden können.

Dann lässt man das Kohlenoxyd durch eine Lösung von Cuprochlorid absorbiren; bestimmt man das Volumen des Gasrückstandes, so erhält man aus der Differenz das Volumen des Kohlenoxyds.

Das Cuprochlorid kann in Ammoniak, in Salzsäure oder in Ammoniumchlorid gelöst sein, doch wird die ammoniakalische Lösung bevorzugt[2]).

1992. II. **Durch Verbrennung oder Explosion.** Man mischt das abgemessene Volumen des Gases, wenn es nicht schon eine genügende Menge von Sauerstoff enthält, mit Luft und misst das Gemisch von Neuem. Dann füllt man es in eine Pipette oder einen Eudiometer mit eingeschmolzenen Platindrähten über und lässt einen elektrischen Funken durchschlagen, oder, und das ist vorzuziehen, man leitet es durch ein Capillarrohr (1 mm Weite), welches Palladium-Asbest enthält und erhitzt ist.

Das Kohlenoxyd wird in Kohlensäure umgewandelt:

$$\underset{2\text{ Vol.}}{2\,CO} + \underset{1\text{ Vol.}}{O_2} = \underset{2\text{ Vol.}}{2\,CO_2}.$$

Das Volumen des Kohlenoxyds ist doppelt so gross als die beobachtete Contraction.

Wenn das ursprüngliche Gemisch frei von Kohlensäure war, oder

---

[1]) L. P. Kinnicut und G. R. Sandford: *J. Am. ch. Soc.* **22** (1900), 14; A. Gautier: *C. r.* **126** (1898), 931.

[2]) Siehe Cl. Winkler: *Lehrbuch d. techn. Gasanalyse*, 3. Aufl. (Leipzig 1901) S. 84.

wenn ihm diese vorher entzogen worden ist, so kann man auch das Volumen der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure bestimmen und erhält eine Controlle des ersten Resultates.

Endlich kann man auch die Kohlensäure sofort nach der Verbrennung absorbiren lassen; in diesem Falle ist das Volumen des Kohlenoxyds gleich $^2/_3$ der beobachteten Volumenverminderung.

D. Durch Colorimetrie.

1992a. Kohlenoxyd wird durch Jodsäure bei 150° C. glatt zu Kohlensäure unter Abscheidung von Jod oxydirt:

$$5\,CO + 2\,HJO_3 = 5\,CO_2 + J_2 + H_2O.$$

M. Nicloux[1]) benutzt diese Reaction zur Bestimmung des Kohlenoxyds, indem er das frei werdende Jod colorimetrisch bestimmt. Er leitet die zu untersuchende Luft, um sie von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd zu befreien, durch Kalilauge und dann durch ein U-Rohr, welches Jodsäure enthält und in einem Oelbade auf 150° erwärmt werden kann. Das in dieser Röhre frei werdende Jod lässt er in einer unmittelbar sich anschliessenden Vorlage von Natronlauge absorbiren, säuert diese nach Beendigung der Oxydation mit Schwefelsäure an, fügt einige Centigramm Natriumnitrit, sowie Chloroform oder Schwefelkohlenstoff hinzu und bestimmt das von dem einen oder dem anderen der beiden letzteren Lösungsmittel gelöste Jod colorimetrisch (siehe § 1427).

Scheidungsverfahren.

Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff.

1993. Die Scheidung dieser beiden Verbindungen ist leicht durch Absorption des Chlorwasserstoffes durch Kalihydrat oder ein anderes alkalisches Reagens zu bewerkstelligen.

Kohlenoxyd und Wasserstoff.

1994. Man bestimmt das Kohlenoxyd durch Absorption mittels Cuprochloridlösung (§ 1991); der Wasserstoff bleibt zurück.

Man kann auch das getrocknete Gasgemisch über rothglühendes Cuprioxyd leiten und beide Gase bestimmen, indem man erst das entstandene Wasser (§ 1368) und dann die entstandene Kohlensäure (§ 1989) in tarirten Apparaten auffängt.

Endlich kann man Sauerstoff dazu mischen und durch das Gemisch einen elektrischen Funken schlagen lassen: man ermittelt zuerst die entstandene Contraction, bestimmt dann die Kohlensäure durch Absorption (§ 2002) und berechnet aus diesen Daten die Volumina, welche der Wasserstoff und das Kohlenoxyd einnahmen (§ 1370 und § 1992).

[1]) *C. r.* **126** (1898), 746.

Kohlenoxyd und Sauerstoff.

1995. Das praktischste Mittel zur Bestimmung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in Gemischen besteht darin, dass man erst den Sauerstoff durch Absorption (§ 1360) und dann das Kohlenoxyd ebenfalls durch Absorption, und zwar mittels Cuprochlorid, bestimmt.

Die Gegenwart von Sauerstoff stört die Bestimmung des Kohlenoxyds nach anderen Verfahren nicht.

Kohlenoxyd und Stickstoff.

1995a. Kohlenoxyd wird durch Absorption eliminirt. Stickstoff bleibt zurück.

Kohlenoxyd und Ammoniak.

1996. Man bestimmt das Ammoniak nach einem beliebigen Verfahren und in einer besonderen Probe das Kohlenoxyd, nachdem man das Ammoniak durch Schwefelsäure entfernt hat. Man kann auch beide Gase zusammen von einer Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure absorbiren lassen.

Eigenschaften des Kohlendioxyds (Kohlensäure-Anhydrid, Kohlensäure[1]).

1997. 1. Die Kohlensäure ist ein farbloses und geruchloses Gas; sie hat einen schwach sauren Geschmack. Sie ist in Wasser merklich löslich; ein Volumen desselben nimmt unter den gewöhnlichen Verhältnissen von Luftdruck und Temperatur etwa das gleiche Volumen Kohlensäure auf; durch Kochen wird das gelöste Gas leicht vollständig wieder ausgetrieben.

Ein Liter Kohlensäure wiegt, bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck, 1,9772 gr. Ein Cubikcentimeter wiegt also, in runder Zahl, 2 mgr. Ein Cubikcentimeter Luft wiegt unter den gleichen Umständen nur 1,3 mgr[2]).

2. Die wässrige Lösung der Kohlensäure röthet Lakmus wie eine schwache Säure; bei Zutritt der Luft, und noch schneller beim Erwärmen, tritt die blaue Farbe des Lakmus wieder hervor. Die Kohlensäure wirkt praktisch fast gar nicht[3]) auf Methylorange (siehe die alkalimetrischen Indicatoren, Bd. I, S. 296).

[1]) Wir wenden im Folgenden die fast allein übliche kurze Bezeichnung „Kohlensäure" an. Vergl. das in der Fussnote zu § 1673, Nr. 1 Gesagte.

[2]) Wir haben schon in § 1381 darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man in einem gewogenen Apparate 1 cc Luft durch Kohlensäure ersetzt, ein Uebergewicht von 0,7 mgr hervorgerufen wird. Das ist eine nicht zu vernachlässigende Grösse.

[3]) Leitet man einen langsamen CO_2-Strom in mit Methylorange gefärbtes Wasser, so verwandelt sich die rein gelbe Farbe in Gelbroth.

3*. In Kalkwasser und in Barytwasser ruft die Kohlensäure weisse Niederschläge von Carbonaten hervor (vergl. § 1673, Nr. 3):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Das Reagens muss im Ueberschusse vorhanden sein; sonst würden sich lösliche Bicarbonate bilden:

$$Ca(OH)_2 + 2\,CO_2 = CaH_2(CO_3)_2.$$

4. Kalihydrat und Natronhydrat, in festem oder gelöstem Zustande, sowie Natronkalk[1]) absorbiren energisch Kohlensäure. Es entstehen zuerst Carbonate und dann Bicarbonate.

5. Die Kohlensäure wirkt weder oxydirend noch reducirend; sie entfärbt nicht Jodstärke (vergl. § 1673, Nr. 4) und färbt nicht Jodidstärke (ozonoskopisches Papier).

Eigenschaften der Carbonate.

1998. 1. Es giebt neutrale, basische und saure Carbonate. Die letzteren sind in Wasser löslich.

Unter den neutralen Carbonaten sind nur die Alkalicarbonate löslich; sie reagiren stark alkalisch, färben Lakmus entschieden blau und Phenolphtaleïn roth.

Die basischen Carbonate, z. B. des Eisens und des Zinks, sind analytisch von keiner grossen Bedeutung.

Die bekannten sauren Carbonate, selbst die sauren Alkalicarbonate, sind wenig beständig; sie werden schon durch Kochen ihrer Lösung vollständig zersetzt:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2;$$

sie bläuen Lakmus nur schwach und röthen nicht Phenolphtaleïn, wirken aber alkalisch auf Methylorange.

2. Alle Carbonate, mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle und des Baryums, werden durch Glühen bei einer mehr oder weniger hohen Temperatur zersetzt:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Mit Borax oder Kaliumdichromat oder ausgeglühter Kieselsäure oder Quarzpulver geglüht, werden auch die Alkalicarbonate zersetzt:

$$Na_2CO_3 + K_2Cr_2O_7 = Na_2CrO_4 + K_2CrO_4 + CO_2.$$

Die schwachen Basen bilden mit der Kohlensäure überhaupt keine Salze.

3*. Die Säuren, welche Lakmus röthen, zersetzen sämmtlich die Carbonate; das entstandene Kohlensäure-Anhydrid entweicht mehr oder weniger stürmisch in Blasenform; man sagt deshalb, dass Carbonate mit Säuren aufbrausen:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3, \quad \text{oder}$$
$$Na_2CO_3 + 2\,HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2.$$

[1]) Man versteht darunter ein trockenes, inniges Gemisch von Natriumhydrat und Calciumoxyd.

Um die Natur des entwickelten Gases festzustellen, lässt man es auf Kalkwasser wirken (§ 1997, Nr. 3). Wenn die Reaction in einem Reagircylinder hervorgerufen wird, senkt man in denselben einen mit dem Reagens befeuchteten Glasstab; dieser bedeckt sich mit einer Haut von Calciumcarbonat. Man kann das Kalkwasser durch Barytwasser ersetzen, darf dabei aber nicht vergessen, dass dann die Trübung auch durch Schwefeldioxyd hervorgerufen werden kann; die Entwickelung dieses Gases kann man verhindern, indem man der zu prüfenden Substanz Kaliumchromat oder -Dichromat zusetzt.

Die Reaction wird sicherer und empfindlicher, wenn man die Zersetzung des Carbonates in einem kleinen Apparate bewirkt, welcher mit einem etwas Kalkwasser enthaltenden Reagircylinder oder U-Rohre (Fig. 243 u. 244) in Verbindung steht. Ist die Menge der entstandenen Kohlensäure sehr gering, so erwärmt man den Apparat ein wenig, um die Entwickelung zu befördern, oder giebt ein Stückchen Zink hinzu; der entstehende Wasserstoff reisst dann die Kohlensäure mit über.

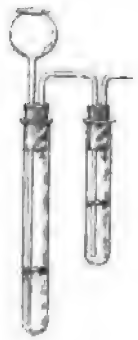


Fig. 243.

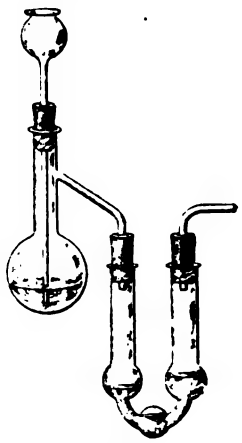


Fig. 244.

4*. Calciumchlorid und Baryumchlorid rufen in den Lösungen neutraler Carbonate amorphe weisse Niederschläge von Calcium- oder Baryum-Carbonat hervor:

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 = 2\,NaCl + CaCO_3.$$

In den Lösungen der sauren Carbonate entstehen durch diese Reagentien in der Kälte keine Niederschläge; beim Erwärmen jedoch wird das saure Carbonat zersetzt (siehe Nr. 1) und in Folge dessen entsteht ein Niederschlag von neutralem Carbonat.

5. Die Lösungen der Salze der Schwermetalle geben in den Lösungen der Carbonate Niederschläge.

Bestimmung der Kohlensäure.

1. In gasförmigem Zustande (Kohlendioxyd) [1]).

A. Durch Wägung.

1999. I. **Durch directe Wägung.** Dieses sehr alte Verfahren ist theoretisch ausserordentlich einfach und giebt auch, bei sorgsamer Ausführung, sehr genaue Resultate. Es besteht darin, dass man das Gas

[1]) Für den Analytiker ist hier die „flüssige Kohlensäure" des Handels zu subsumiren, welche nach dem Princip der gasometrischen Verfahren (§ 2002) vortheilhaft in einem von A. Lange (*Ch. Ind.* **23** (1900), 530) empfohlenen Apparat untersucht wird.

durch einen tarirten Apparat, welcher eine die Kohlensäure absorbirende Substanz enthält, leitet und die Gewichtszunahme bestimmt.

Das Gas muss, bevor es in den Apparat tritt, von jedem fremden Stoffe, welcher in ihm zurückgehalten werden könnte (Staub, Wasserdampf, Schwefeldioxyd etc.), befreit sein; der Apparat darf bei dem Durchgange der unwirksamen Gase, welche das zu bestimmende Gas begleiten können (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffe u. a. m.), Nichts verlieren (Feuchtigkeit) und endlich müssen nach beendigter Absorption die Gase, welche die leeren Theile des Apparates ausfüllen, von atmosphärischer Luft verdrängt werden, damit bei der zweiten Tarirung die Umstände, welche bei der ersten herrschten, wieder hergestellt werden.

Zum Absorbiren der Kohlensäure benutzt man entweder eine concentrirte Lösung von Kalihydrat[1]) (1 Th. Hydrat in 2 Th. Wasser), oder gekörnten Natronkalk, oder endlich ein Gemisch, welches man durch Behandlung von Kalk mit der äquivalenten Menge Natriumsulfat erhält[2]).

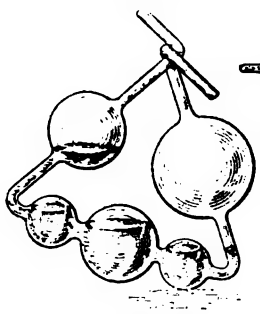


Fig. 245.

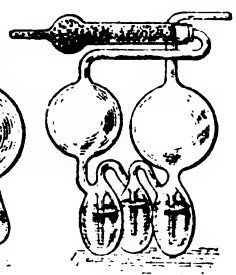


Fig. 246.

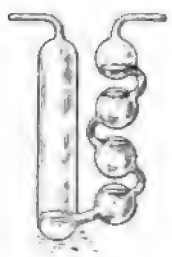


Fig. 247.

Die Kalilauge[3]) hat, weil sie flüssig ist, den Vorzug, dass sie die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas in das Reagens gelangt und hier absorbirt wird, erkennen lässt; dagegen ist die Absorptionsfähigkeit eines Natronkalkes von guter Qualität viel beträchtlicher; ferner sind die Kali-Apparate complicirter und zerbrechlicher als diejenigen für Natronkalk, auch bieten sie eine grössere Oberfläche als diese und können daher unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit die Wägung weniger sicher machen.

Die vorzugsweise angewandten Kali-Apparate sind die von Liebig (Fig. 245), von Geissler (Fig. 246), von De Koninck (Fig. 247), von Cl. Winkler (Fig. 248) und in neuerer Zeit der von Bender-Hobein (Fig. 249). Der vorletzte ist derselbe Spiral-Apparat, welchen wir

[1]) Statt Kalihydrat kann man auch Natronhydrat nehmen; dies hat aber die Unannehmlichkeit im Gefolge, dass das entsprechende Bicarbonat wenig löslich ist und leicht den Apparat an der Seite des Gaszutrittes verstopft.

[2]) Ueber den relativen Werth der verschiedenen Kohlensäure-Absorptionsmittel siehe R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **5** (1866), 87.

[3]) Siehe Dumas und Stas: l. cit.

bei der Absorption des Schwefelwasserstoffes beschrieben haben (§ 1623, S. 412). Die anderen bestehen, wie die Abbildungen zeigen, aus einer Reihe von Kugeln, welche theilweise mit der Kalihydrat-Lösung gefüllt und so angeordnet sind, dass das Gas in einzelnen Blasen durch den Apparat geht und möglichst lange mit der absorbirenden Flüssigkeit in Berührung bleibt. Das Zuleitungsrohr, welches bei den in Abbildung 245 und 246 dargestellten Apparaten auf der rechten, bei den drei andern auf der linken Seite liegt, ist mit einer Ausbauchung versehen, von welcher, im Falle eines Zurücksaugens, die ganze Flüssigkeit aufgenommen werden kann.

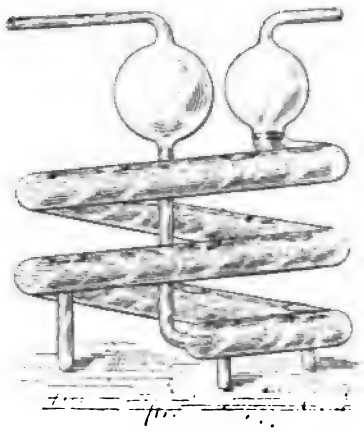


Fig. 248.

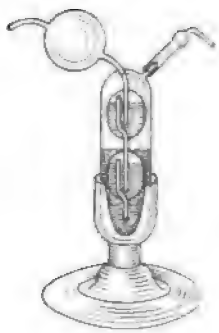


Fig. 249.

Jeder Kali-Apparat muss an der Austrittsstelle des Gases mit einem kleinen geraden oder gebogenen Rohr (vergl. Fig. 246 bez. 249) versehen sein, welches mit getrocknetem gekörntem Calciumchlorid, oder mit gekörntem Kalihydrat, oder mit grobstückigem Natronkalk[1]) und Kalihydrat oder Calciumchlorid gefüllt ist, und in welchem die von dem durchgeleiteten Gase aus der Kalilauge mitgerissenen Wasserdämpfe zurückgehalten werden. Es wird mit dem Apparate, welchem es angefügt ist, tarirt.

Fig. 250.

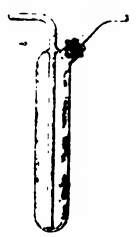


Fig. 251.

Für Natronkalk benutzt man gewöhnlich einfache, leichte U-Röhren (Fig. 250) von 12—15 mm Weite und einer Gesammtlänge von 20—30 cm; aber auch die durch Fig. 251 dargestellte Anordnung[2]), welche den Vorzug hat, bei soliderer Construction und gleichem Fassungsraum geringere Oberfläche zu haben, kann gute Dienste leisten.

Wenn man Natronkalk anwendet, so wird, in Folge der Absorption der Kohlensäure, Wasser entwickelt:

$$2\,NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O.$$

[1]) Siehe über die Füllung der Kali-Apparate etc. P. Jannasch: *Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse*, S. 23; Ludwig Gattermann: *Die Praxis des organischen Chemikers*, 2. Aufl. (1896), S. 91 ff.

[2]) De Koninck: nicht veröffentlichte Construction.

Dieses Wasser muss in dem Apparate zurückgehalten werden. Man erreicht diesen Zweck sicher und vollständig, indem man nur drei Viertel des Rohres mit Natronkalk und das letzte, auf der dem Gaszutritt abgewandten Seite liegende Viertel mit Calciumchlorid füllt[1]).

Um eine Bestimmung auszuführen, tarirt man den gewählten Apparat und lässt das Gas, welches durch Ueberleiten über eine hygroskopische Substanz (siehe § 1383) vorher getrocknet worden ist, möglichst langsam eintreten. Nach beendigter Absorption leitet man zum „Ausfegen" einen Strom von reiner Luft durch, d. h. von Luft, welche man von Kohlensäure und Feuchtigkeit, z. B. durch successives Ueberleiten über Natronkalk und Calciumchlorid, oder einfach über gekörntes Kalihydrat, welches beide Stoffe gleichzeitig aufnimmt, befreit hat.

Wenn man die Kohlensäure in einem Gasgemische zu bestimmen hat, muss man entweder das zur Absorption in den Apparat getriebene Gas[2]) oder das Gas, welches unabsorbirt den Apparat verlässt, messen.

2000. II. **Durch Barythydrat.** Man lässt das Gas langsam, in einzelnen Blasen, in einen Apparat treten, welcher eine vollkommen klare Lösung von Barythydrat enthält. Die Kohlensäure ruft einen Niederschlag von Carbonat hervor, welchen man sammelt und, nachdem er ausgewaschen und schwach geglüht ist, wägt (siehe § 484).

Der einzige Uebelstand dieses Verfahrens besteht in der Schwierigkeit, während des Filtrirens und Auswaschens des Niederschlages die Absorption von Kohlensäure aus der Luft zu vermeiden.

Man könnte auch die Kohlensäure durch ein abgemessenes Volumen einer titrirten Barythydrat-Lösung absorbiren lassen, nach vollständigem Absitzen des Carbonates in einem geschlossenen Gefässe mittels einer Pipette einen aliquoten Theil der klaren Flüssigkeit entnehmen und in diesem den Barythydrat-Ueberschuss durch Fällung mittels Schwefelsäure bestimmen (vergl. das entsprechende titrimetrische Verfahren § 2001). Auf diese Weise würde man das Filtriren und Auswaschen des Carbonates umgehen. Dieses gewichtsanalytische Verfahren hat indessen in so fern mehr theoretische als praktische Bedeutung, als die titrimetrische Bestimmung des in Lösung gebliebenen Baryums (siehe § 2001) einfacher und schneller auszuführen ist als die Bestimmung durch Wägung.

B. Durch Titrimetrie.

2001. Durch Barythydrat oder Kalkhydrat[3]). Man leitet

[1]) Siehe G. J. Mulder: *Z. anal. Ch.* **1** (1862), 2; R. Fresenius: l. cit.

[2]) R. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **3** (1864), 339.

[3]) Pettenkofer: *Quart. J. chem. Soc.* **10** (1857), 292; *J. prakt. Ch.* **82** (1861), 32 und **85** (1862), 179; *Ann., Suppl.* **2** (1862/63), 23; Spring und Roland: *Ac. roy. d. Sc. de Belgique*, Mém. in 8°, **37** (1885), 1; siehe auch Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., II. (1887), 754. Mit demselben Gegenstande haben sich sehr viele Autoren befasst; eine vollständige Quellenangabe würde zu umfangreich werden.

das Gas in ein bekanntes Volumen einer titrirten Lösung von Barythydrat oder von Kalkhydrat; nachdem sich der Carbonat-Niederschlag vollständig abgesetzt hat, bestimmt man den in Lösung gebliebenen Theil des Reagens. Das geschieht am besten alkalimetrisch mittels einer titrirten Lösung von Salzsäure oder von Oxalsäure[1]), welche man auf die von dem Carbonat-Niederschlage getrennte Flüssigkeit oder besser auf einen aliquoten Theil der durch Absitzen vollkommen geklärten Flüssigkeit einwirken lässt.

Dieses Verfahren ist besonders auf die Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft anwendbar. Unter den verschiedenen Formen der Ausführung der Bestimmung beschreiben wir die folgende (Pettenkofer): Man benutzt eine genau geaichte Flasche von 4—6 Liter Fassungsraum, welche durch eine auf die Umbiegung des Halses aufgeschliffene Glasplatte geschlossen werden kann. Nachdem sie ausgespült und getrocknet ist, bringt man sie in den Raum, dessen Atmosphäre untersucht werden soll, treibt die in ihr enthaltene Luft durch ein Gebläse, dessen Ausflussspitze mit einem bis auf den Boden der Flasche reichenden Glasrohr versehen ist, aus und füllt sie hierdurch gleichzeitig mit der zu untersuchenden Luft. Nun lässt man aus einer Pipette mit lang ausgezogener Spitze 90 cc der titrirten Barythydrat-Lösung schnell einfliessen, schliesst die Flasche mit der aufgeschliffenen Glasplatte, bindet über dieselbe ein Kautschukblättchen, und schüttelt heftig, um die Kohlensäure absorbiren zu lassen. Ist das geschehen, so lässt man abklären und bestimmt schliesslich in zwei Proben der entnommenen klaren Flüssigkeit von je 30 cc den Ueberschuss von Barythydrat. Multiplicirt man das Gewicht des gefundenen Barythydrates mit 3 und zieht das Product von dem Gewicht der gesammten angewandten Menge Barythydrat ab, so giebt die Differenz das Gewicht des gefällten Barythydrates an.

Bei der Umrechnung auf den Gehalt der analysirten Luft an Kohlensäure muss man natürlich Temperatur und Luftdruck berücksichtigen, aber nicht den Wasserdampf; denn da die Luft im Augenblick der Füllung der Flasche mit diesem nicht gesättigt ist, ist er als ein Gas, d. h. als ein gasförmiger Bestandtheil der Luft, zu betrachten.

Was das Volumen der Luft, auf welches sich das gefundene Volumen der Kohlensäure bezieht, anlangt, so ist dasselbe gleich dem Volumen des Flascheninhaltes abzüglich der 90 cc, welche von dem Barytwasser eingenommen waren[2]).

Die soeben beschriebene Bestimmungsweise besteht in einer Rücktitrirung. Man kann auch in folgender Weise verfahren: Man lässt die

---

[1]) Bei Anwendung von Oxalsäure kann auch die trübe Flüssigkeit verwendet werden (siehe Berichtigungen und Zusätze zu Bd. I, S. XXXII).

[2]) Ueber die Vorsichtsmaassregeln, welche für wissenschaftliche Untersuchungen anzuwenden sind, siehe die auf der vorigen Seite in Fussnote 3 citirte Abhandlung von Spring und Roland und die ebenfalls dort citirte Stelle in Fresenius' *Anleitung*.

Kohlensäure von einer klaren Lösung von Barythydrat oder Kalkhydrat absorbiren und bestimmt sie in dem gesammelten und ausgewaschenen Carbonat-Niederschlage alkalimetrisch (§ 463). In dieser Form leidet das Verfahren an dem im vorigen Paragraphen bei dem entsprechenden Verfahren durch Wägung bezeichneten Uebelstande.

C. Durch Gasometrie.

2002. Durch Absorption[1]. Für sehr genaue Bestimmungen muss, in Rücksicht auf die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser, die Gasmessung in trocknen Apparaten (Quecksilber-Apparate oder geaichte Apparate) geschehen; für technische Bestimmungen genügen in der Regel hydropneumatische Apparate.

Das Princip des Verfahrens ist immer dasselbe: man misst ein geeignetes Volumen des zu untersuchenden Gases ab und lässt die Kohlensäure durch festes und schwach angefeuchtetes Kalihydrat (Bunsen) oder durch Kalilauge (Doyère, Orsat, Winkler, Hempel) absorbiren.

Die Zahl der für diese Bestimmung speciell oder für die gasometrische Absorptionsbestimmung überhaupt vorgeschlagenen Apparate ist sehr gross.

Als Hülfsmittel, mit denen man ganz besonders genaue Resultate erhält, bezeichnen wir die Apparate von Pettersson und von Pettersson und Palmquist[2]) für die Bestimmung von Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, in welcher sie normal einen nur sehr geringen Bruchtheil ausmacht, und ferner das sehr sinnreiche Verfahren, welches Hlasiwetz schon im Jahre 1856 zu demselben Zwecke angewandt hat[3]).

Für die gewöhnlichen Versuche vereinigt die Winkler-Hempel'sche Burette (Fig. 191, Bd. II, S. 259) in Verbindung mit einer Gaspipette für die Kalilauge (Fig. 192) Einfachheit der Handhabung mit ausreichender Genauigkeit.

Die Handhabung ist dieselbe, welche die Bestimmung des Sauerstoffes erfordert (§ 1360).

Man kann auch die Kohlensäure in einem Gasgemische mittels des Rüdorff'schen Apparates[4]) bestimmen; man verfährt dabei wie bei der Bestimmung des Wasserdampfes (§ 1389), mit dem Unterschiede,

---

[1]) Siehe die Specialwerke und Abhandlungen: Regnault und Reiset: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **26** (1849), 329; Doyère, Méth. d'anal. des gaz: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **28** (1850), 5; Bunsen: *Gasometr. Methoden*; Schloesing und Roland: *Ann. de ch. et de phys.* [4] **14** (1868), 5; Orsat: *Note sur l'anal. industr. des gaz*; Hempel: *Gasanal. Methoden*, 3. Aufl. (1900); Winkler: *Lehrbuch der techn. Gasanalyse*, 3. Aufl. (Leipzig 1901); J. Ogier: *Analyse des gaz.*

[2]) *Z. anal. Ch.* **25** (1886), 467; *B.* **20** (1887), 2129.

[3]) *Sitzgsber. d. Kais. Akad. d. Wiss.* (Wien), Math.-naturw. Cl., **20** (1856), 189.

[4]) *Pogg. Ann.* **125** (1865), 75.

dass man in der Burette des Apparates die Schwefelsäure durch eine Alkalihydrat-Lösung ersetzt.

2. Gelöste Kohlensäure.

2003. Diese Bestimmung ist nur bei der Analyse der Wässer von Bedeutung; wir verweisen deshalb bezüglich der Einzelheiten auf die speciellen Angaben von Bunsen[1]) und von R. Fresenius[2]) und beschränken uns auf die Darlegung des Principes.

A. Durch Wägung.

2004. Durch Fällung als Carbonat. Man lässt eine bekannte Menge der zu analysirenden Flüssigkeit in einen Kolben fliessen, welcher reines Calcium- oder Baryum-Hydroxyd oder eine ammoniakalische Lösung von Calcium- oder Baryumchlorid enthält; man verschliesst das Gefäss luftdicht, sammelt nach beendeter Fällung, welche namentlich mit den ammoniakalischen Lösungen einige Zeit in Anspruch nimmt, den Niederschlag und bestimmt in ihm die Kohlensäure durch Wägung, am besten durch directe Wägung (§ 2012).

Wenn das Wasser Carbonate enthält, so erhält man durch das angegebene Verfahren nicht nur die Kohlensäure, welche als solche vorhanden ist, sondern die Summe der freien und der den Carbonaten entsprechenden Kohlensäure (siehe Scheidungsverfahren), oder, wie man zu sagen pflegt, die Gesammt-Kohlensäure.

B. Durch Titrimetrie.

2005. Durch Barythydrat oder Kalkhydrat[3]). Man könnte zur Bestimmung der Kohlensäure das bei der Bestimmung der gasförmigen Kohlensäure beschriebene Verfahren anwenden; man thut es deshalb nicht, weil in den kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten Salze vorhanden sind, welche zu fehlerhaften Resultaten Veranlassung geben können.

C. Durch Gasometrie.

2006. Durch Entwickelung[4]). Das Verfahren ist dem bei der Analyse der Carbonate (§ 2019) angewandten ähnlich. Es besteht darin, dass man die Kohlensäure-Lösung mit einem kleinen Stückchen Eisen, Zink oder Aluminium in einen Kolben bringt, so dass dieser fast ganz gefüllt wird. Der Kolben ist mit einem Hahntrichter oder einer ähnlichen Vorrichtung (s. Fig. 161, Bd. I, S. 331 u. Fig. 215, Bd. II, S. 417) und einem

[1]) *Z. anal. Ch.* **10** (1871), 392.
[2]) R. Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., II., S. 211 ff.
[3]) Pettenkofer: *J. prakt. Ch.* **82** (1861), 32, und **85** (1862), 179.
[4]) Lunge und Marchlewski: *Z. angew. Ch.* **1891**, 229 u. 412.

ansteigenden Kühler versehen; dieser stellt die Verbindung mit einer mit Quecksilber gefüllten Gasburette (ein Nitrometer oder eine Winkler-Hempel'sche Burette eignet sich am besten) her.

Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, bewirkt man durch Senken des Gleichgewichtsrohres, dass Luftverdünnung eintritt, wodurch eine erhebliche Menge der Kohlensäure entwickelt wird; um diese Entwickelung zu befördern, erwärmt man, und schliesslich lässt man durch den Hahntrichter etwas Säure hinzutreten. Diese bewirkt in Berührung mit dem zugesetzten Metalle eine Entwickelung von Wasserstoff, welcher die letzten Spuren von Kohlensäure aus der Flüssigkeit mit fortreisst. Dann lässt man durch den Hahn heisses Wasser zutreten, bis Kolben und Kühler damit gefüllt sind, und treibt hierdurch alles Gas in die Burette über. Man schliesst nun den Hahn der Burette, nimmt den Kolben fort und bestimmt, nachdem das Gas die Temperatur des Laboratoriums angenommen hat, die Kohlensäure durch Absorption (§ 2002).

Auf diese Weise erhält man die Gesammt-Kohlensäure.

Anstatt die letzten Spuren gelöster Kohlensäure durch Wasserstoff, welchen man durch Einwirkung einer Säure auf ein Metall entwickelt, auszutreiben, kann man zu demselben Zwecke auch Sauerstoff benutzen, welchen man erhält, indem man dem Kolbeninhalte ein Kaliumchromat und etwas Wasserstoffsuperoxyd zusetzt.

Um nur die freie Kohlensäure zu erhalten, kann man statt des Zusatzes von Säure und Metall unter Benutzung eines lang ausgezogenen Hahntrichters, welcher bis auf den Boden des Kolbens reicht, folgendermaassen verfahren: Nachdem man durch Luftverdünnung und Kochen den grössten Theil der Kohlensäure entwickelt hat, leitet man durch den Trichter einen schwachen Luftstrom ein und entfernt durch heisses Wasser den noch zurückgebliebenen Rest der Kohlensäure.

Wir bemerken noch, dass man unter der Bezeichnung „freie Kohlensäure" nicht allein die als solche vorhandene versteht, sondern auch die sogen. halbgebundene, welche die Bicarbonate unter der Einwirkung von Wärme abgeben, wobei sie in neutrale Carbonate umgewandelt werden.

Bestimmung der Carbonate.

A. Durch Wägung.

2007. I. **Durch einfaches Glühen.** Ist das zu untersuchende Carbonat durch Erhitzen zersetzbar und enthält es keine flüchtigen und bei hoher Temperatur veränderlichen Stoffe, so kann man in ihm die Kohlensäure bestimmen, indem man es glüht und den unter diesen Umständen stattfindenden Gewichtsverlust ermittelt.

2008. II. **Durch Glühen mit einem sauren Schmelzmittel.** Um das vorige Verfahren auch auf Alkalicarbonate und Baryumcarbonat

anwendbar zu machen, verfährt man wie bei der Bestimmung der Nitrate durch Gewichtsverlust (§ 1753). Die fein gepulverte und gewogene Substanz wird in einem Tiegel mit entwässertem Borax gemischt. Nachdem das Ganze tarirt ist, erhitzt man bis zum ruhigen Schmelzen. Wägt man von Neuem, so erhält man durch Differenz das Gewicht der entwickelten Kohlensäure[1]).

2009. III. **Durch Gewichtsverlust unter der Einwirkung einer Säure.** Das Princip des Verfahrens ist das folgende: Die gewogene, Carbonat enthaltende Substanz wird in einen Theil eines speciellen Apparates gebracht; in einem anderen Theile des Apparates befindet sich die für die Zersetzung des Carbonates bestimmte Säure; das Ganze wird dann tarirt.

Nun bringt man die Säure mit dem Carbonate in Berührung; nach beendigter Reaction erwärmt man schwach, um die gelöst gebliebene Kohlensäure auszutreiben, entfernt die im Apparate vorhandene Kohlensäure durch einen Luftstrom und bringt nach dem Erkalten wieder auf die Waage.

Die Differenz zwischen den beiden Tarirungen giebt genau das Gewicht der Kohlensäure, wenn man dafür gesorgt hat, dass nichts Anderes aus dem Apparate entweichen konnte und namentlich, dass durch den Gasstrom keine Feuchtigkeit mitgerissen wurde.

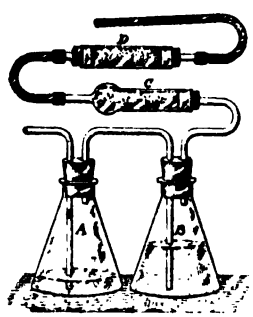


Fig. 252.

Unter zahlreichen Apparaten, welche zur Ausführung des angegebenen Verfahrens ersonnen sind, wollen wir nur zwei Arten erwähnen: bei der einen benutzt man meist ein einziges Reagens, die Schwefelsäure, sowohl zur Zersetzung[2]) des Carbonates, als auch zum Trocknen der Kohlensäure (Apparate von Fresenius-Will, Geissler etc.); bei dem anderen (Bunsen'schen) Apparate wird jede beliebige Säure benutzt und das Trocknen des Gases bewirkt man durch Calciumchlorid.

2010. Der Apparat von Fresenius-Will. Dieser Apparat[3]) besteht aus zwei kleinen Kolben *A* und *B* (Fig. 252) von 50—60 cc

[1]) Persoz (*C. r.* **53** (1861), 239) wendet Kaliumdichromat statt des Borax an. Nach Versuchen, welche Dr. A. Leroux, vormals Assistent von Prof. De Koninck, ausgeführt hat, gelingt es schwer, durch dieses Reagens manche Carbonate, namentlich isländischen Doppelspat, zu zersetzen. — Siehe auch Hessert: *Ann.* **176** (1875), 136. H. Rose hat das Dichromat mit Erfolg bei Alkalicarbonaten angewandt. Derselbe empfiehlt auch Kieselsäure (*Pogg. Ann.* **116** (1862), 131).

[2]) Welche Säure zur Zersetzung am geeignetsten ist, wird von der Natur des Carbonates abhängen; z. B. wird für Alkalicarbonate am besten Schwefelsäure, für Calcium- und Magnesium-Carbonat Salzsäure, für Bleicarbonat Salpetersäure (verdünnt), etc., Anwendung finden.

[3]) Es ist derselbe Apparat, welchen wir schon in § 629 kennen gelernt haben. Des Zusammenhanges wegen wiederholen wir kurz die Beschreibung.

Inhalt, deren jeder einen doppelt durchbohrten Stopfen trägt; die Kolben sind durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr verbunden, welches in *A* dicht unter dem Stopfen abschneidet, in *B* fast bis auf den Boden reicht. Durch die zweite Bohrung des Stopfens von *A* geht ein Rohr bis nahe auf den Boden; die zweite Bohrung des Stopfens von *B* trägt ein Ableitungsrohr, an das sich ein kleines Rohr *C* mit Calciumchlorid anschliesst. Die äusseren Enden von *C* und des in *A* eintauchenden langen Rohres können durch kleine Kautschukkappen geschlossen werden.

Benutzung des Apparates. Das abgewogene Carbonat wird mit so viel Wasser, als erforderlich ist, um das später entstehende Sulfat zu lösen, in den Kolben *A* gebracht. In den Kolben *B* kommt concentrirte Schwefelsäure. Nachdem der Apparat zusammengesetzt und durch die Kautschukkappen geschlossen ist, tarirt man das Ganze.

Die weiteren Operationen sind dieselben wie bei der Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in Manganiverbindungen nach dem Verfahren von Fresenius und Will (§ 629).

Das Verfahren ist für die Bestimmung der Carbonate des Calciums, Strontiums, Baryums und Bleis nicht empfehlenswerth; in Folge der Unlöslichkeit der Sulfate dieser Metalle kann es vorkommen, dass sich Theile von Carbonat, indem sie von einem Ueberzuge von Sulfat bedeckt werden, der Einwirkung der Säure entziehen und dass die Zersetzung unvollständig wird.

2010a. Der Apparat von Bunsen in etwas abgeänderter Form. Wie die Abbildung (Fig. 253) zeigt, besteht dieser Apparat aus einem Kolben (60—80 cc) mit doppelt durchbohrtem Stopfen. Die eine Bohrung trägt einen die Säure (Salzsäure oder Salpetersäure in ziemlicher Verdünnung, so dass sie in der Kälte keine sauren Dämpfe ausstossen) enthaltenden Reagircylinder, die andere ein Calciumchlorid-Rohr, in welchem das austretende Gas getrocknet wird.

Fig. 253.

Benutzung des Apparates. Man bringt das abgewogene Carbonat mit etwas Wasser in den Kolben, setzt den Apparat zusammen, verschliesst die Endtheile mit Kautschukkappen und tarirt. Dann nimmt man die Kautschukkappen ab und schiebt über das Ende des Trockenrohres einen 40—50 cm langen Kautschukschlauch (siehe Fig. 252), durch welchen man schwach saugt, so dass Säure in den Kolben eintritt; wenn man die Menge der übergetretenen Säure für ausreichend erachtet, drückt man den Schlauch zwischen den Fingern zusammen, bis der Druck der Kohlensäure die in dem Zuflussrohre enthaltene Säure zurückgedrückt hat.

Wenn ein einmaliger Zutritt von Säure nicht genügt, um das Carbonat vollständig zu zersetzen, so wiederholt man die Operation, nöthigenfalls sogar zwei- oder dreimal.

Zum Schluss erwärmt man schwach und verdrängt die Kohlensäure, indem man durch Saugen an dem Kautschukschlauche einen schwachen Strom von Luft, welche vorher behufs Trocknung über Calciumchlorid geleitet war, durch den Apparat führt.

Nach dem Erkalten und Aufsetzen der Kautschukkappen bestimmt man durch neue Wägung den Gewichtsverlust.

Wenn ein Carbonat der Alkali- oder der alkalischen Erdmetalle vorlag, so kann man mit der Bestimmung der Kohlensäure die Bestimmung des Metalles verbinden; man wendet zur Zersetzung eine abgemessene Menge einer titrirten Säure an und bestimmt nach beendeter Operation den Säureüberschuss acidimetrisch[1]). Die gleiche Combination kann man bei den anderen analogen Verfahren (§§ 2012, 2015 u. 2018) treffen.

2011. Die Herstellung der Apparate für diese Kohlensäure-Bestimmung kann man in der Art abändern, dass man die Säure in einen Kolben füllt, dessen eine Stopfenbohrung das Trocknungsrohr trägt und durch dessen andere Stopfenbohrung ein oben mit einer Kappe geschlossenes Rohr geht, welches man gleitend höher oder niedriger schieben kann und an welches in halber Höhe ein Haken angeschmolzen ist, an dem ein kleiner Glasbecher mit der zu untersuchenden Substanz hängt[2]).

Nachdem der Apparat tarirt ist, senkt man das Rohr so tief, dass das Carbonat mit der Säure in Berührung kommt; nach beendigter Zersetzung hebt man es wieder, nimmt die Kappe ab und verdrängt die Kohlensäure durch Saugen.

2012. IV. **Durch directe Wägung**[3]). Das Carbonat wird durch eine Säure zersetzt und die entwickelte Kohlensäure wird in einen tarirten Absorptionsapparat (siehe § 1999) geleitet, dessen Gewichtszunahme die Menge der Kohlensäure angiebt.

Den für diese Bestimmung erforderlichen Apparaten kann man sehr verschiedene Anordnungen geben. Die gebräuchlichsten sind wohl die von Classen[4]) und von Finkener (§ 2012a). Der von Classen vorgeschlagene Apparat, besonders mit der Modification und Vereinfachung, dass an Stelle des Liebig'schen Kühlers ein Thörner'scher Kolben[5]) tritt, wodurch mehrere Verbindungen fortfallen, ist da zu empfehlen, wo die nicht ganz unbedeutende Ausgabe (ca. 40 M.) für einen Finkener-Apparat und dessen für minder geschickte Hände nicht allzu grosse Stabilität bedeutsam in die Waage fallen.

Statt eines Hahntrichters, welchen man im Handel mit einer genügend langen und dünnen Röhre schwer bekommt, gebraucht De Koninck

[1]) F. Stolba: *J. prakt. Ch.* **97** (1866), 312.

[2]) Ostersetzer: *Z. anal. Ch.* **27** (1888), 27.

[3]) Mulder: *Scheik. Onderz.* **5** (1850), 417; Kolbe: *Ann.* **119** (1861), 130; Fresenius: *Z. anal. Ch.* **14** (1875), 174; derselbe: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., I. (1875), 449; Volhard: *Ann.* **176** (1875), 142.

[4]) *Z. anal. Ch.* **15** (1876), 288.

[5]) Thörner: *Z. angew. Ch.* **1888**, 488.

die in Fig. 254 dargestellte Anordnung, die man aus gewöhnlich vorräthigen Stücken zusammenstellen kann und die auch noch sonstige Vorzüge hat.

Der fertige Apparat besteht aus einem Thörner'schen Kolben von 150 bis 160 cc Inhalt und einem zweiten Kolben von 50 bis höchstens 60 cc Inhalt, welcher für die Aufnahme der zu der Zersetzung anzuwendenden Säure bestimmt ist. Beide Kolben sind durch ein enges Rohr verbunden, welches in dem einen wie in dem anderen bis auf den Boden reicht, an dem oberen, horizontal gebogenen Theile aber durch einen kurzen Kautschukschlauch mit Schraubenquetschhahn unterbrochen ist.

Ausserdem trägt der kleine Kolben ein Rohr, welches ihn mit der Atmosphäre in Verbindung setzt[1]), und der Thörner'sche Kolben ein Ableitungsrohr, welches die Verbindung mit weiteren Theilen des Apparates vermittelt, zu denen zunächst, wie wir bei der Bestimmung des Kohlenstoffes angegeben haben (Fig. 240, § 1970), ein mit Schwefelsäure-Bimsstein beschicktes U-Rohr, daran anschliessend eine Volhard-De Koninck'sche Vorlage mit concentrirter Schwefelsäure und ein zweites, mit Calciumchlorid beschicktes U-Rohr gehören. Diese drei Stücke, von welchen das erste zur Noth fortfallen kann, sollen die von dem Gasstrome mitgerissene Feuchtigkeit zurückhalten.

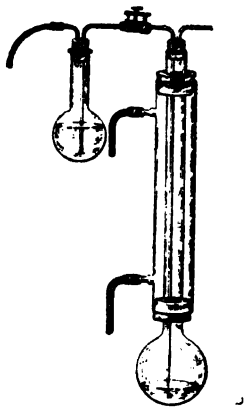


Fig. 254.

An das letzte Rohr schliesst sich der tarirte, für die Absorption der Kohlensäure bestimmte Apparat, welcher aus zwei U-Rohren mit Natronkalk besteht.

Befürchtet man, dass mit der Kohlensäure auch Salzsäure entweichen könnte, so gelingt es leicht, diese zurückzuhalten, wenn man ein Rohr mit Bimsstein, welcher mit wasserfreiem Cuprisulfat durchsetzt ist, einschaltet[2]).

Man empfiehlt in der Regel, dem tarirten Apparate noch ein Schutzrohr mit Calciumchlorid und Natronkalk folgen zu lassen, um, im Falle eines Ansaugens von Luft, die in dieser enthaltene Kohlensäure und Feuchtigkeit von dem tarirten Apparate fern zu halten. Nach Classen[3]) ist diese Vorsicht nicht nöthig; sie kann aber nicht schaden und ist ohne Schwierigkeit anzuwenden.

Benutzung des Apparates. Das abgewogene Carbonat wird in den Thörner'schen Kolben gebracht. Damit im Halse nichts hängen

---

[1]) Noch besser kann man diesen Kolben durch einen Destillationskolben ersetzen (s. Fig. 224, Bd. II, S. 479).

[2]) Stolba: *Dingl.* **164** (1862), 128. Es ist anzunehmen, dass ein Quecksilbersalz, welches von einer in der Kälte nicht flüchtigen Säure derivirt, z. B. das Sulfat, Phosphat, Tartrat vielleicht noch sicherer wirkt; besondere Versuche hierüber liegen aber nicht vor.

[3]) L. cit.

bleibt, muss dieser vollständig trocken sein; nöthigenfalls spült man die im Halse haften gebliebenen Theilchen mit etwas Wasser in den Kolben.

Der kleine Kolben wird zu drei Vierteln mit verdünnter Salzsäure (sp. Gew. höchstens 1,10) gefüllt; bei dieser Concentration ist nicht zu befürchten, dass beim Erwärmen Chlorwasserstoffgas entweicht; die mit den Wasserdämpfen destillirende Säure wird in dem Kühler bez. im Kolbenhals vollständig verdichtet.

Nachdem die Natronkalk-Rohre[1]) getrennt gewogen sind, stellt man den Apparat fertig zusammen und überzeugt sich, dass alle Theile dicht schliessen. Hierauf öffnet man kurze Zeit den Quetschhahn und lässt, durch Blasen in den Kautschukschlauch des Säurekolbens, die Säure in dem Rohre, welches beide Kolben verbindet und als Heber wirkt, aufsteigen und in den andern Kolben überfliessen. Durch zeitweises Oeffnen und Schliessen des Quetschhahnes lässt man immer nur so viel Säure zutreten, als erforderlich ist, um eine regelmässige und nicht zu schnelle Kohlensäure-Entwickelung zu veranlassen.

Nachdem die Zersetzung beendigt ist, nimmt man den Säurekolben ab, ersetzt ihn durch ein oder besser mehrere Natronkalk-Rohre und verbindet das entgegengesetzte Ende des Apparates mit einem Aspirator, mit dessen Hülfe man einen langsamen Strom kohlensäurefreier Luft zum Austreiben der Kohlensäure durch den Apparat leitet. Gleichzeitig erwärmt man den Inhalt des Thörner'schen Kolbens allmählich bis zum Sieden, um die gelöste Kohlensäure zu entwickeln; dabei regulirt man die Flamme derart, dass die Dämpfe in der unteren Hälfte des Kühlers verdichtet werden.

Sobald man annehmen kann, dass alle Kohlensäure übergetrieben und absorbirt ist, entfernt man die Lampe, nimmt den Aspirator ab, lässt die Natronkalk-Rohre unter einer Exsiccatorglocke erkalten und bestimmt wieder deren Gewicht.

Bei richtig geleiteter Entwickelung findet man, dass alle oder fast alle Kohlensäure in dem ersten Rohre absorbirt worden ist, wenn dasselbe frisch gefüllt war.

Hat man eine Reihe von Bestimmungen auszuführen, so kann man immer wieder dieselben Rohre, jedoch auch stets nur in derselben Reihenfolge, benutzen, bis das Gewicht des zweiten Rohres, in Folge der Sättigung des Natronkalkes im ersten Rohre, merklich zugenommen hat. Dann setzt man das zweite Rohr an die erste Stelle und an die zweite ein frisch gefülltes Rohr.

Statt der Natronkalk-Rohre kann man auch einen Kali-Apparat (siehe § 1999) benutzen und in diesem Falle die Volhard'sche Vorlage fortlassen, da dieselbe hauptsächlich dazu dient, die Geschwindigkeit der Kohlensäure-Entwickelung zu zeigen.

2012a. Diesen Ersatz der Natronkalk-Rohre durch einen Kali-

[1]) Bezüglich ihrer Füllung siehe § 1999.

Apparat sowie andere sowohl die Apparatur als auch die Wahl der Reagentien betreffende Veränderungen hat Finkener[1]) vorgeschlagen.

An seinem Apparat (Fig. 255) sind sämmtliche Verbindungen durch Glasschliffe hergestellt, wodurch — bei guten Schliffen — ein vorzüglich dichter Schluss erzielt wird. Ferner fehlt eine Kühlung mittels Wasser; bei der für das Gas-Ableitungsrohr gewählten Form, Anordnung und Reagentien-Füllung wirkt die Luft allein ausreichend kühlend und wird jedes Uebergehen von Wasser- oder Salzsäuredämpfen in den tarirten Kali-Apparat ausgeschlossen.

Das Arbeiten mit dem Finkener-Apparat erfolgt — *mutatis mutandis* — wie mit dem Classen-Apparat.

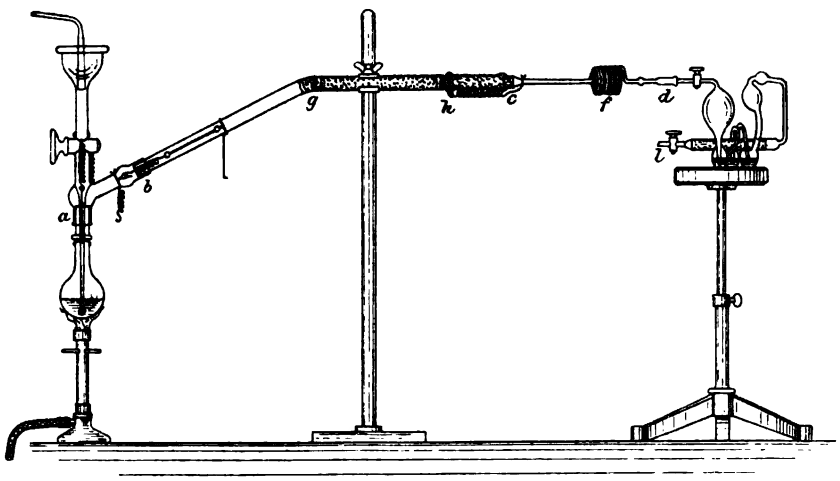


Fig. 255.

Die Schliffe bei *a* und *b*, mit etwas Vaselin bestrichen, werden durch je zwei Spiralfedern schwach in einander gepresst, bei *c* reicht eine Feder aus, bei *d* ist kein Druck erforderlich. Die Spirale *f* aus 2 mm starkem Glasrohr gestattet der Schliffkappe *d* genügende Beweglichkeit.

Zwischen dem Wattestopfen *g* und dem Asbeststopfen *h* befindet sich poröses Calciumchlorid, zwischen *h* und dem Asbest bei *c* Phosphorsäure-Anhydrid. Das Röhrchen *l* des tarirten Apparates ist mit Strontiumoxyd, zwischen Watte eingeschlossen, locker gefüllt.

Das Glasrohr zwischen dem Trichter und dem darunter befindlichen Hahn muss so lang sein, dass eine darin enthaltene Wassersäule vollständig ausreicht, um Luft durch den Kali-Apparat zu drücken.

Das Phosphorsäure-Anhydrid hinter dem Calciumchlorid sowie das Strontiumoxyd in dem Röhrchen *l* halten auch bei schnellem Durchleiten von Gasen den Wasserdampf vollständig zurück.

Der Wasserdampf aus dem Zersetzungs-Kölbchen wird zum aller-

[1]) *Mitthlgn. aus den Königl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin* 7 (1889), 156ff.

grössten Theil in dem aufsteigenden, etwa 16 mm weiten Gas-Ableitungsrohr vor dem Calciumchlorid condensirt, wenn man zur Erhitzung des Kölbchens nur eine kleine, die Flüssigkeit gerade schwach im Sieden erhaltende Flamme anwendet.

2013. Statt auf nassem Wege kann man die Zersetzung des Carbonates auch auf trockenem Wege[1]) bewirken. Der hierzu dienende Apparat besteht aus einem 25—35 cm langen und 10—12 mm weiten, an einem Ende ausgezogenen, aufgebogenen und vor der Lampe zugeschmolzenen Verbrennungsrohre, das an dem anderen Ende durch einen Stopfen mit einem Calciumchlorid-Rohre und dem tarirten Absorptionsapparate (ein oder zwei Natronkalk-Rohre oder ein Kali-Apparat) in Verbindung steht.

In diesem Falle ist der Kali-Apparat vorzuziehen, weil man an ihm die Geschwindigkeit der Kohlensäure-Entwickelung beobachten kann und die Absorption der fast nicht mit Luft gemischten Kohlensäure leicht erfolgt.

Die Leitung der Operation ist einfach. Man bringt auf den zugeschmolzenen Boden des Verbrennungsrohres einen Bausch von Asbest oder eine Lage grob gekörnten Kaliumdichromates; darauf schüttet man etwa 2 cm hoch trockenes, gepulvertes Dichromat und dann die Substanz in Mischung mit so viel Dichromat, dass von dem Gemische mindestens 10 cm der Länge des Verbrennungsrohres ausgefüllt werden. Die Mischung der sehr fein gepulverten Substanz mit dem Reagens war vorher in einem Mörser aus Glas oder aus glasirtem Porzellan hergestellt; man reinigt ihn, indem man in ihm etwas Dichromat verreibt, welches ebenfalls in das Rohr geschüttet wird. Nun klopft man das Verbrennungsrohr in horizontaler Lage leise auf den Tisch, so dass sich oben ein Canal für den Abzug der Gase bildet, und legt es derartig, dass es nach der Oeffnung zu schwach ansteigt, in einen passenden Ofen.

Nachdem Calciumchlorid-Rohr und Kali-Apparat angeschlossen sind, erhitzt man das Verbrennungsrohr, von rückwärts her beginnend.

Nach vollständiger Zersetzung des Carbonates verbindet man den Kali-Apparat mit einem Aspirator, streift über den aufgebogenen Theil des Verbrennungsrohres einen mit einem Schraubenquetschhahn zusammengedrückten Kautschukschlauch, bricht die Spitze des Verbrennungsrohres an einer Stelle, welche man vorher mit einem Feilenstriche versehen hatte, ab, verbindet den Kautschukschlauch mit einem Natronkalk-Rohre und saugt bei geöffnetem Quetschhahn einen langsamen Luftstrom durch den Apparat. Einige hundert Cubikcentimeter Luft genügen, um die geringe Menge im Rohre verbliebener Kohlensäure in den Absorptionsapparat überzutreiben.

Für die fixen Alkalicarbonate ist das Verfahren sehr zu empfehlen.

2014. V. **Durch Barythydrat.** Wie bei dem vorigen Verfahren wird das Carbonat durch eine Säure oder durch Kaliumdichromat zersetzt; die Kohlensäure lässt man von einer klaren Lösung von Baryt

[1]) Persoz und Hessert: siehe die Fussnote zu § 2008.

hydrat absorbiren (siehe § 2000) und wägt das entstandene Baryumcarbonat. F. A. Gooch und J. K. Phelps sammeln das Baryumcarbonat, lösen es in Salzsäure, fällen mit Schwefelsäure und wägen das Baryumsulfat. Sie bedienen sich eines besonderen Apparates[1]). Nach ihnen soll das Verfahren einfacher als die directe Wägung sein, was wohl wenig wahrscheinlich erscheint.

Das Baryt-Verfahren ist weniger empfehlenswerth als das vorige, es sei denn, dass die Menge des zu bestimmenden Carbonates sehr gering ist. Wir glauben von einer detaillirten Beschreibung absehen zu dürfen, um so mehr, als bei Anwendung von Barythydrat die titrimetrische Bestimmung vorzuziehen ist, wie wir bereits erörtert haben (§ 2000).

B. Durch Titrimetrie.

2015. I. **Durch Alkalimetrie.** In Gemischen von nichtflüchtigen bimetallischen Alkalicarbonaten mit neutralen Substanzen (Sulfate, Chloride etc.) bestimmt man die ersteren alkalimetrisch (directe oder Zurück-Titrirung, §§ 334 u. 335).

Die Carbonate der alkalischen Erden können ebenfalls alkalimetrisch bestimmt werden; man darf dann aber nur die Zurücktitrirung anwenden (§ 335). Man behandelt die Substanz mit titrirter Salzsäure oder Salpetersäure in abgemessenem Ueberschusse, treibt, wenn die Lösung vollständig ist, die Kohlensäure durch mässiges Kochen aus, so dass keine Säure entweicht, und titrirt schliesslich die nicht gesättigte Säure durch eine carbonatfreie alkalische Flüssigkeit.

Da das Ammoniumcarbonat fast nie einer bestimmten Formel entspricht, kann man aus seiner alkalimetrischen Bestimmung keinen Schluss auf die Menge der entsprechenden Kohlensäure ziehen.

2016. II. **Durch Barythydrat.** Das Carbonat wird durch eine Säure oder durch Schmelzen mit Kaliumdichromat zersetzt und die Kohlensäure wird in eine Vorlage (z. B. Winkler'sche Spirale), welche ein abgemessenes Volumen einer titrirten Lösung von Barythydrat enthält, übergetrieben; ist das vollständig geschehen, so bestimmt man das gelöst gebliebene Barythydrat alkalimetrisch (siehe § 2001).

Man kann auch die Kohlensäure von einer nicht titrirten Barythydrat-Lösung absorbiren lassen, das gefällte Baryumcarbonat auf einem Filter sammeln und dieses nach § 2014 gravimetrisch oder nach § 2015 alkalimetrisch bestimmen. Diese Form des Verfahrens ist jedoch wenig zu empfehlen (siehe § 2000).

C. Durch Gasometrie[2]).

2017. Man kennt nur eine Methode für die gasometrische Be-

[1]) *Z. anorg. Ch.* **9** (1895), 356.

[2]) Scheibler: *Krit. Z. Ch. u. Pharm.* **3** (1860), 721; *Bestimmung des Kohlen-*

stimmung der Carbonate[1]): sie besteht darin, dass man diese durch eine Säure zersetzt und das Volumen der entwickelten Kohlensäure ermittelt; diese Ermittelung aber kann auf zweierlei Weise geschehen und hieraus entstehen zwei Verfahren.

Bei dem ersten erhält man unmittelbar das Volumen der durch die Einwirkung der Säure auf das Carbonat entwickelten Kohlensäure; bei dem zweiten treibt man die Kohlensäure durch ein anderes Gas (Wasserstoff oder Sauerstoff) in einen Messapparat, bestimmt das Volumen des Gasgemisches, lässt die Kohlensäure durch Kalihydrat absorbiren und misst das zurückgebliebene Gas. Das Volumen der Kohlensäure wird durch die Differenz gegeben (siehe § 2002).

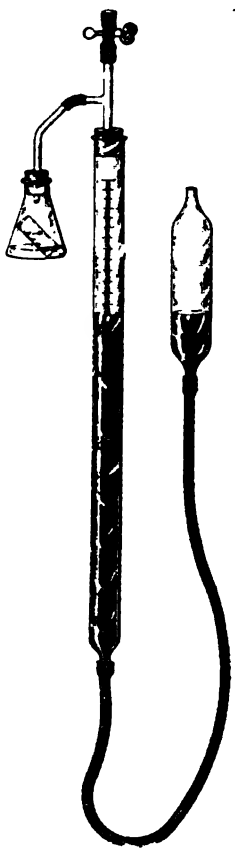


Fig. 256.

2018. I. **Durch unmittelbare Messung der Kohlensäure.** Das Verfahren besteht, wie die anderen gleichartigen Verfahren[2]), darin, dass man die Substanz und das Reagens getrennt in ein Gefäss bringt, welches mit einem gasometrischen Apparate (Nitrometer, Calcimeter, Hempelsche Burette etc., Fig. 256) in Verbindung steht, dass man dann das Carbonat und die Säure vereinigt und das Volumen des durch die Reaction in das Messgefäss übergetriebenen Gases misst.

In dieser Form schliesst das Verfahren die erhebliche Fehlerquelle ein, dass die Kohlensäure in Wasser und auch in wässerigen Lösungen löslich ist. Um diese Fehlerquelle auszugleichen oder aufzuheben, werden verschiedene Mittel angewandt.

Man gleicht sie aus, indem man vergleichend arbeitet, d. h. indem man einerseits die zu analysirende Substanz, andererseits eine bestimmte Gewichtsmenge eines reinen Carbonates (isländischer Doppelspat

---

sauren Kalkes in der Knochenkohle (Berlin 1862); Dietrich: *Z. anal. Ch.* **3** (1864), 162 u. **4** (1865), 141; Rumpf: das. **6** (1867), 398; Baur: das. **23** (1884), 371; Lunge: *Ch. Ind.* **8** (1885), 166; Sidersky: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 236; Jäger und Krüss: das. **27** (1888), 721; Thörner: *Z. angew. Ch.* **1889**, 643; Fuchs: *Ch.-Z.* **13** (1889), 873; Meyer: das. 568; Pettersson: *B.* **23** (1890), 1402; Lunge und Marchlewski: *Z. angew. Ch.* **1891**, 229 u. 412, **1893**, 395.

[1]) Wir sehen von dem soeben veröffentlichten indirecten Verfahren von E. Riegler (*Z. anal. Ch.* **41** (1902), 23) ab.

[2]) Vergl. die Bestimmungen des Ammoniaks § 402, des Mangans § 652, der Hypochlorite § 1517.

oder, in Ermangelung dessen, Natriumcarbonat) mit der gleichen Menge Säure behandelt; alle Umstände müssen bei beiden Versuchen möglichst identisch sein, namentlich muss die Menge des dem Vergleiche zu Grunde liegenden reinen Carbonates so gewählt sein, dass aus ihm annähernd das gleiche Volumen Kohlensäure entwickelt wird, wie aus dem zu bestimmenden Carbonate. Das Gewicht des aus dem letzteren erhaltenen Volumens Kohlensäure erhält man dann durch die Proportion:

$$V : V' = p : x,$$

in welcher V und V' die bei den Versuchen gewonnenen Gasvolumina und p das Gewicht der in dem angewandten reinen Carbonate enthaltenen Kohlensäure bedeutet.

Um den aus der Löslichkeit entspringenden Fehler aufzuheben oder auf ein zu vernachlässigendes Minimum zu reduciren, hat man, wenn man nicht vergleichend arbeiten will[1]), Folgendes zu berücksichtigen:

1. In Bezug auf den Messapparat. Entweder wendet man einen Quecksilber-Messapparat an oder man richtet, wenn man wegen der grösseren Handlichkeit einen Wasserapparat vorzieht, den Versuch so ein, dass nicht die Kohlensäure selbst in den Messapparat gelangt, sondern ein dem Volumen der Kohlensäure gleiches Volumen Luft, welches aus dem Zersetzungsapparate bez. aus einem Zwischenstücke von der Kohlensäure verdrängt worden ist. Zu dem Zwecke kann man, wie bei dem Scheibler'schen Calcimeter[2]), das Gas in einem dünnwandigen, möglichst dehnbaren Gummiballe auffangen, welcher, indem er sich aufbläht, die Luft aus einer Flasche, in welcher er untergebracht ist, verdrängt; man kann auch zwischen Zersetzungsapparat und Gasburette eine verticale Glaspipette einschieben, in deren unterem Theile die Kohlensäure wegen ihrer Dichte sich ansammelt, während sie die Luft nach oben verdrängt (Apparat Dietrich-Frühling).

2. In Bezug auf den Zersetzungsapparat. Man wendet ein möglichst geringes und bei allen Versuchen gleich bleibendes Volumen Säure an und ermittelt durch Versuche mit einem reinen Carbonate das mittlere Volumen Gas, welches gelöst bleibt.

Welcher Art auch die angewandten Vorsichtsmaassregeln sein mögen, immer ist das Verfahren für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Carbonaten nicht empfehlenswerth.

2019. II. **Durch Austreiben der Kohlensäure durch ein anderes Gas und Messen des Gasgemisches vor und des Gasrestes nach der Absorption der Kohlensäure.** Wir entnehmen die Beschreibung des Apparates einer Abhandlung von Lunge und Marchlewski[3]). Der Kolben, in welchem die Zersetzung des Carbonates bewirkt werden

[1]) Auch dann ist diese Vorsicht zu empfehlen.

[2]) Scheibler: l. cit.; R. Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., I. (1875), S. 452.

[3]) *Z. angew. Ch.* **1891**, 229.

soll, hat einen Fassungsraum von 30 bis 100 cc, je nach der Menge der Substanz, mit welcher man den Versuch ausführen will. Er trägt seitlich einen Hahntrichter; in seinen Hals ist ein hohler Stopfen, welcher in ein Capillarrohr ausläuft, eingeschliffen (Fig. 257).

Durch dieses Rohr steht der Kolben mit einer mit Quecksilber gefüllten Gasburette, welche mit einem Zweiwegehahn versehen ist und einen Fassungsraum von mindestens 140 cc hat, in Verbindung.

Eine der Bohrungen des Zweiwegehahns vermittelt die Verbindung der Burette mit dem Kolben; durch die andere kann man die Verbindung mit einem Capillarrohre herstellen, welches zu einem Kali-Absorptionsapparate (Orsat'sches Rohr oder Hempel'sche Pipette) führt. Dieses Capillarrohr ist mit einem Dreiwegehahne versehen, welches die directe Verbindung der Burette mit dem Absorptionsapparat, oder, je nach Bedürfniss, der Burette oder des Absorptionsapparates mit der äusseren Luft gestattet.

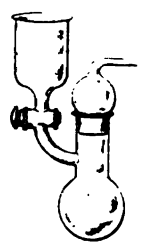


Fig. 257.

Das untere Ende der Burette steht mit ihrem Gleichgewichtsrohre in Verbindung. Der offene Schenkel des Absorptionsapparates trägt ein kleines Natronkalk-Rohr zum Schutze der Kalilauge gegen die Kohlensäure der äusseren Luft.

Um einen Versuch auszuführen, lässt man die Kalilauge in dem Apparate bis zum Hahn aufsteigen, indem man durch diesen die Verbindung mit der äusseren Luft herstellt und durch das Natronkalk-Rohr bläst. Nun bringt man die zu untersuchende Substanz und gleichzeitig etwas Aluminiumdraht (etwa 0,08 gr) in den Kolben; dann macht man den Kolben luftleer, indem man das Gleichgewichtsrohr wechselnd senkt und hebt und jedesmal den Hahn so dreht, dass er abwechselnd die Burette mit dem Kolben und mit der äusseren Luft verbindet[1]).

Man lässt nun so viel Säure in den Kolben fliessen, als zum Auflösen des Carbonates ausreicht, und erwärmt einige Minuten; dann lässt man eine kleine Menge Säure nachfliessen und erwärmt wieder 2 Minuten; so fährt man zwei- oder dreimal fort, so dass der Kolben bis zu der Stelle, wo der Trichter angeschmolzen ist, gefüllt wird. Nun unterbricht man das Erwärmen und wartet, bis das Aluminium aufgelöst ist; sodann lässt man aus dem Trichter heisse Säure oder heisses Wasser nachfliessen, bis die Flüssigkeit das Capillarrohr, welches Kolben und Burette verbindet, erreicht oder es theilweise sogar ausfüllt.

Unter dem Einfluss der Wärme, der Luftleere und der Wasserstoffentwickelung, welche erst, wenigstens zum grössten Theile, nach der Zersetzung des Carbonates eintritt, wird die Kohlensäure vollständig in die Burette übergetrieben.

[1]) Der Kautschukschlauch, welcher das Niveaurohr mit der Burette verbindet, muss genügend lang sein, um eine Niveaudifferenz des Quecksilbers von mindestens 760 mm zwischen beiden Theilen des Apparates herstellen zu können.

Man ermittelt nun genau das Volumen des Gasgemisches; dann lässt man dieses, durch geeignetes Manipuliren mit den Hähnen und mit dem Gleichgewichtsrohre, in den Absorptionsapparat eintreten, in welchem die Kohlensäure absorbirt wird; durch die umgekehrten Manipulationen führt man den Gasrückstand in die Burette zurück und ermittelt dessen Volumen. Die Differenz giebt das Volumen der Kohlensäure.

Die Messungen müssen natürlich unter Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck ausgeführt werden, um aus dem Volumen der Kohlensäure deren Gewicht berechnen zu können.

Einen Theil der bei Anwendung des gewöhnlichen Messapparates auszuführenden Rechnungen umgeht man bei Benutzung des Lunge-schen Gasvolumeters mit Reductionsrohr[1]); an seiner Stelle kann man auch einen Gravivolumeter anwenden, welcher das gesuchte Gewicht direct angiebt, sich sonst aber von dem Lunge'schen Apparate nicht wesentlich unterscheidet.

— Wenn ein Zersetzungskolben, wie ihn Lunge empfohlen hat, nicht zur Verfügung steht, so kann man entweder nach Lunge's eigenem Vorschlage[2]) einen weithalsigen Kolben, welcher in einem doppelt durchbohrten Stopfen einen Hahntrichter und ein Ableitungs-Capillarrohr trägt, benutzen, oder zwei Fractionirkolben so anordnen, wie wir bei der Bestimmung des Ammoniaks beschrieben haben (§ 395, Fig. 161); noch besser ist es, die für die gasometrische Bestimmung der Nitrate beschriebene Anordnung (§ 1779, Fig. 228) zu wählen.

Kohlensäure. Scheidungsverfahren.

Kohlensäure und neutrale Gase oder Wasserdampf.

2020. In einem Gasgemische, welches von sonstigen sauren Gasen frei ist, kann die Kohlensäure durch Wägung oder titrimetrisch bestimmt werden; bei Anwendung von gasometrischen Verfahren wird im Allgemeinen zuerst die Kohlensäure entfernt und gleichzeitig bestimmt, indem man zu ihrer Absorption das Gasgemisch mit festem Kalihydrat (Bunsen) oder mit Kalilauge (Apparate von Orsat, Hempel u. a. m.) in Berührung bringt. Eine andere Reihenfolge wird nur durch die Gegenwart von Wasserdampf bedingt, wenn dieser bestimmt werden soll.

Wasser und Kohlensäure in einem Gemische mit neutralen Gasen bestimmt man am besten durch directe Wägung, indem man das Gas erst durch einen mit Calciumchlorid oder einer anderen[3]) hygroskopischen Substanz beschickten Apparat (§ 1388) und dann durch

---

[1]) *Z. angew. Ch.* **1890**, 141.

[2]) *Z. angew. Ch.* **1893**, 395.

[3]) Christomanos zieht die Schwefelsäure dem Calciumchlorid vor, weil dieses, nachdem es Wasser absorbirt hat, Kohlensäure gelöst zurückhalten kann (*B.* **27** (1894), 2748).

einen Kali- oder Natronkalk-Apparat (§ 1999) leitet (Elementaranalyse organischer Körper).

Kohlensäure und Schwefeldioxyd.

2021. Die Gegenwart von Kohlensäure ändert nichts an der Bestimmung des Schwefeldioxyds auf gewichtsanalytischem oder titrimetrischem Wege (§§ 1675 ff.).

Um das Gasgemisch gasometrisch zu analysiren, bestimmt man zuerst das Schwefeldioxyd, indem man es durch ein nicht alkalisches Reagens absorbiren lässt[1]) (§ 1685); erst dann bringt man die Kohlensäure durch Kalihydrat zur Absorption. Wenn das Schwefeldioxyd nicht vorherrscht, kann man es auch einerseits allein durch ein geeignetes Verfahren und andererseits beide Gase zusammen durch Absorption mittels Kalihydrat bestimmen: die Differenz ergiebt dann die Kohlensäure.

Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

2022. Es gilt das in § 2021 Gesagte. Bei der gasometrischen Methode bringt man zuerst den Schwefelwasserstoff zur Absorption (§ 1631).

Man kann in einem Gemische von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff beide Gase durch directe Wägung in einer einzigen Operation bestimmen, indem man das letztere durch Bimsstein, welcher mit entwässertem Cuprisulfat imprägnirt ist (§ 1622, vergl. auch Fussnote 2 auf Seite 645 zu § 2012), und dann die Kohlensäure durch Natronkalk oder Kalihydrat (§ 1999) absorbiren lässt.

Kohlensäure und Chlor[2]).

2023. Man bestimmt beide Gase zusammen, indem man sie durch Natron- oder Kalilauge absorbiren lässt. Das durch die Absorption entstandene Alkalihypochlorit zersetzt man durch ein Alkali-Arsenit (§ 1513); dann zersetzt man das Alkalicarbonat durch Schwefelsäure und treibt die entwickelte Kohlensäure in einen tarirten Kali-Apparat über.

Die in der angewandten Natron- oder Kalilauge[3]) vorhandene Menge Carbonat muss bekannt sein; die dieser entsprechende Kohlensäure wird von der durch die Gewichtszunahme des Kali-Apparates gefundenen Menge Kohlensäure in Abzug gebracht.

Das durch die Absorption entstandene Hypochlorit kann auch durch Erwärmen mit einer geringen Menge Cobalti-, Nickeli- oder Cupri-Oxyd zersetzt werden, wobei nach Cl. Winkler die wirksamen Metalloxyde

---

[1]) Siehe J. Persoz: *Ann. de ch. et de phys.* [3] **20** (1847), 254.

[2]) Sieber: *Ch.-Z.* **19** (1895), 1963. Vergl. auch Cl. Winkler: *Lehrb. d. techn. Gasanalyse*, 3. Aufl. (1901), S. 93; derselbe schüttelt einmal das Gasgemisch mit Lauge und eine zweite Probe mit conc. Ferrochlorid-Lösung in einer (von A. Lange (l. cit.) etwas modificirten) Schüttelburette.

[3]) Eventuell muss auch auf den Carbonat- bezw. Bicarbonat-Gehalt der Arsenitlösung — wenn diese z. B. nach § 1423 bereitet ist — Rücksicht genommen werden.

intermediär in sauerstoffreichere, labile Verbindungen übergehen, um alsdann, neben Sauerstoff, wieder zurückgebildet zu werden, z. B.:

$$6\,NaClO + 2\,Co_2O_3 = 6\,NaCl + 4\,CoO_3,$$
$$4\,CoO_3 = 2\,Co_2O_3 + 3\,O_2;$$

das unverändert gebliebene Alkalicarbonat wird dann, wie vorher, durch Absorption der aus ihm entwickelten Kohlensäure bestimmt.

Ein einfaches und — bei Berücksichtigung aller für Gasanalysen nöthigen Factoren — auch genaues Verfahren, Chlor und Kohlensäure gleichzeitig zu trennen und zu bestimmen, ist das folgende: Das in der Messröhre eines Nitrometers, Azotometers oder ähnlichen Apparates befindliche Gasgemisch wird mit Quecksilber[1]) geschüttelt, bis alles Chlor absorbirt ist, wovon man sich leicht überzeugt, indem man prüft, ob noch Quecksilber von dem Gas(gemisch) in das Messrohr hochgesaugt wird. Die Quecksilbersäule giebt das Volumen Chlor, das Gasvolumen über dem Quecksilber dasjenige der Kohlensäure[2]) an.

Kohlensäure und Chlorwasserstoff.

2024. Der Chlorwasserstoff wird im Gemisch mit Kohlensäure nach einem der früher angegebenen Verfahren (§§ 1461 ff.) bestimmt. Die Kohlensäure bestimmt man gasometrisch nach einem der folgenden Verfahren:

2025. I. Nachdem der Chlorwasserstoff durch Wägung oder titrimetrisch bestimmt worden ist, ermittelt man in einer besonderen Probe den Gehalt an Chlorwasserstoff und Kohlensäure zusammen durch Absorption mittels Kalihydrat; die Kohlensäure ergiebt sich aus der Differenz.

2026. II. Man bestimmt nach einander erst den Chlorwasserstoff durch Absorption mittels Natriumsulfat (§ 1465a) und dann die Kohlensäure durch Absorption mittels Kalihydrat.

Carbonate. Scheidungsverfahren.

2027. Bemerkung. Im Allgemeinen bietet die Scheidung der Carbonate von den Stoffen, mit welchen sie gewöhnlich vorkommen, keinerlei Schwierigkeiten; man bestimmt die Kohlensäure und die anderen Stoffe, wenn das angewandte Verfahren es zulässt, in einer und derselben Probe; man kann aber auch, und das ist sogar die gewöhnliche Art, zur Bestimmung der anderen Stoffe eine zweite Probe anwenden.

In manchen Fällen sind aber doch Vorsichtsmaassregeln erforderlich; auf diese Fälle beziehen sich die folgenden Erörterungen.

---

[1]) Statt Quecksilber — welches wegen der Bildung von Mercurochlorid im Rohr leicht schmiert, so dass die Ablesung erschwert wird — wendet man vortheilhaft ein (natürlich noch flüssiges) Zinnamalgam an.

[2]) Zur Identificirung der Kohlensäure und namentlich auch zur Prüfung, ob Luft beigemengt war, kann man das restirende Gas von Kalilauge absorbiren lassen.

Carbonat und Kohlenstoff[1]).

2028. Man bestimmt das Carbonat nach irgend einem auf der Entwickelung der Kohlensäure durch eine verdünnte Säure beruhenden Verfahren; der Kohlenstoff bleibt zurück. Ist er rein, so kann er auf einem Filter gesammelt und direct gewogen werden (§ 1967); im anderen Falle wendet man auf den, auf einem Asbestfilter gesammelten, Rückstand eins der Bestimmungs-Verfahren durch Oxydation an (§§ 1969 ff.).

Man kann auch das Substanzgemisch so behandeln, wie bei der Bestimmung des Kohlenstoffes durch Oxydation, und erhält dann die Summe der Kohlensäure, welche vom Kohlenstoffe und dem Carbonate herrührt; bestimmt man dann das Carbonat durch Entwickelung der Kohlensäure vermittelst einer stärkeren Säure, so erhält man den Kohlenstoff aus der Differenz. Dieses Verfahren ist weniger empfehlenswerth.

Wenn das Carbonat ein Alkalicarbonat ist, so kann man dieses durch Wasser ausziehen und im Filtrate alkalimetrisch bestimmen; den Rückstand benutzt man zur Bestimmung des Kohlenstoffes.

Neutrales Carbonat und saures Carbonat[2]).

Ein derartiges Gemisch kommt nur bei den Alkalicarbonaten vor. Die Scheidung kann nach folgenden Verfahren ausgeführt werden:

2029. I. **Durch Baryumchlorid und Barythydrat.** Die in der Kälte in einer geaichten Flasche hergestellte Lösung wird mit einer Lösung von Baryumchlorid und einem abgemessenen Volumen einer titrirten Lösung von Barythydrat versetzt. Die eintretenden Reactionen sind:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2\,NaCl, \text{ und}$$

$$2\,NaHCO_3 + BaCl_2 + Ba(OH)_2 = 2\,BaCO_3 + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Einem Molekül neutralen Carbonats entspricht also ein Molekül Baryumcarbonat; zwei Molekülen sauren Carbonats entsprechen zwei Moleküle Baryumcarbonat, von welchen eins aus dem Baryumhydrat entstanden ist.

Man erwärmt, um den Niederschlag zusammenzuballen, lässt erkalten und füllt bis zur Marke auf. Nachdem sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, entnimmt man einen aliquoten Theil der klaren Flüssigkeit und bestimmt darin den Ueberschuss von Barythydrat alkalimetrisch; aus dem Ergebnisse kann man die zur Fällung verbrauchte Menge und folglich das entsprechende Bicarbonat berechnen.

Den Niederschlag von Baryumcarbonat sammelt man und bestimmt seine Menge, am besten alkalimetrisch (durch Zurücktitriren) mittels einer titrirten Säure (Salzsäure) und der vorher angewandten titrirten Lösung von Barythydrat.

Zieht man von der ganzen Menge Baryumcarbonat die dem Bicarbonate

[1]) Siehe Brunner, Bestimmung des Kohlenstoffes in Kalksteinen: *Dingl.* **150** (1858), 377. Siehe auch in den Handbüchern der technischen Analyse die Analyse der Knochenkohle.

[2]) R. Lucion und D. De Paepe: *Bull. Assoc. belge des chim.* **15** (1901), 23.

entsprechende Menge ab, so lässt sich aus dem Reste das neutrale, wie oben beschrieben berechnete Carbonat berechnen[1]).

Man könnte auch, in einer besonderen (zweiten) Probe, die der Summe beider Componenten entsprechende Alkali-Menge direct alkalimetrisch bestimmen.

2030. II. **Durch Alkalimetrie mit Phenolphtaleïn (oder Flavescin) als Indicator**[2]). Man titrirt die verdünnte Lösung des zu untersuchenden Gemisches in der Kälte mit Salzsäure, bis die rothe Färbung, welche durch das als Indicator angewandte Phenolphtaleïn hervorgerufen war, verschwunden ist[3]); das neutrale Carbonat ist zur Hälfte in Bicarbonat, zur anderen Hälfte in Natriumchlorid umgewandelt:

$$(1)\quad Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl.$$

Jetzt setzt man die Titration fort, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Kochen[4]) farblos bleibt: es ist sowohl das ursprünglich vorhandene als auch das neu entstandene Bicarbonat in Natriumchlorid umgewandelt:

$$(2)\quad NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Das Doppelte der bei (1) verwandten Menge an titrirter Säure entspricht also dem in der untersuchten Substanz vorhanden gewesenen neutralen Carbonate, und die Differenz zwischen der ganzen verbrauchten Menge Säure, (1) + (2), und dem Doppelten der bei (1) verbrauchten dem vorhanden gewesenen Bicarbonate.

2030a. III. **Gasometrisch**[5]). Das Gemisch der Carbonate wird in einem kleinen, mit einer Gasburette verbundenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase erhitzt. Nur das Bicarbonat wird zersetzt:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Die entwickelte Kohlensäure wird nach dem Erkalten gemessen.

Carbonat und Sulfit oder Hyposulfit.

2031. Die Bestimmung der sulfurirten Verbindung geschieht ohne Aenderung[6]) nach den gewöhnlichen Verfahren.

Für die Bestimmung der Carbonate ist zu berücksichtigen, dass sowohl die Sulfite wie auch die Hyposulfite beim Behandeln mit Säuren Schwefeldioxyd entwickeln. Diese Entwickelung, welche ein falsches Resultat veranlassen würde, wird verhindert, indem man ein Verfahren auf nassem Wege anwendet und der zu analysirenden Substanz Kalium-

[1]) Siehe auch Lunge: *Ch. Ind.* **4** (1881), 369.

[2]) Vergl. Mohr-Classen: *Titrirmethode*, 7. Aufl. (1896), S. 89.

[3]) Man darf nicht zu heftig umrühren und muss am besten die Spitze der Burette tief in die Lösung tauchen lassen.

[4]) Man könnte — unter Hinzufügung von Methylorange — auch in der Kälte weiter titriren.

[5]) G. Lunge: *Z. angew. Ch.* **1897**, 522.

[6]) Man darf nicht übersehen, dass Hyposulfite in Gegenwart von Carbonaten durch Jod nicht direct bestimmt werden können (siehe § 1666).

Chromat[1]) oder -Permanganat[2]) im Ueberschuss zusetzt; diese Verbindungen führen das Schwefeldioxyd im Momente seines Entstehens, wenn nicht schon vorher die Oxydation stattgefunden hatte, in Schwefelsäure über, welche aus der Flüssigkeit nicht entweichen kann.

Carbonat und Sulfid.

2032. Die Gegenwart von Carbonat stört die Bestimmung des Sulfides nicht; wohl aber kann umgekehrt die Gegenwart eines durch Säuren zersetzbaren Sulfides die Bestimmung des Carbonates beeinflussen.

Unter Umständen wird man daher zur Zersetzung des Carbonates nicht die gewöhnlichen Mineralsäuren, sondern eine schwächere, das vorhandene Sulfid nicht angreifende Säure wählen; so wendet man z. B. Oxalsäure oder, besser noch, Weinsäure oder Citronensäure an; Essigsäure und Ameisensäure eignen sich ihrer Flüchtigkeit wegen in manchen Fällen weniger.

Bisweilen kann man auch das mit einem Sulfide gemischte Carbonat durch ein indirectes Mittel bestimmen, wie das folgende Beispiel klar machen wird. Es seien in einem Erzgemische Bleicarbonat (Weissbleierz) und Bleisulfid (Bleiglanz) zu bestimmen. Behandelt man das Gemisch mit Essigsäure, so geht das Weissbleierz in Lösung, während der Bleiglanz unverändert bleibt; man braucht nur zu filtriren und in dem Filtrate das Blei zu bestimmen, um den Gehalt an Carbonat zu erfahren; durch Bestimmung des Bleis im Rückstande erfährt man dann den Gehalt an Sulfid.

Wir haben noch den Fall zu betrachten, dass Carbonat und Sulfid durch eine schwache Säure angreifbar sind. Verschiedene Verfahren gestatten die Lösung der Aufgabe.

2033. I. **Durch ein Metallsalz.** Man bestimmt in einer Probe direct das Sulfid. Die Kohlensäure wird durch den Gewichtsverlust (§ 2009), oder durch directe Wägung (§§ 2012 ff.), oder durch irgend ein anderes Verfahren, welches auf Entwickelung beruht, bestimmt; bevor man jedoch die Säure auf die Substanz einwirken lässt, behandelt man diese mit einer Lösung von Mercuri-Kaliumjodid, welche die Bildung von in Säuren unlöslichem Mercurisulfid veranlasst. Man hat für denselben Zweck auch Quecksilberoxyd, sowie Cuprichlorid vorgeschlagen[3]).

2034. II. **Durch Kaliumchromat**[4]). Die Scheidung kann so ausgeführt werden, wie wir bei der Scheidung von Sulfiten (§ 2031)

---

[1]) R. Fresenius und H. Will: *Neue Verfahrungsweisen z. Prüfg. d. Pottasche u. Soda* u. s. w. (1843), S. 24.

[2]) M. Hönig und E. Zatzek: *Monatsh. Ch.* **4** (1883), 733.

[3]) H. Vohl: *Ann.* **66** (1848), 247 u. 377; A. Wolkowicz: *Z. angew. Ch.* **1894**, 165; Chevalet: *Ann. de ch. anal. appl.* **4** (1899), 295.

[4]) R. Fresenius und H. Will: op. cit. S. 24 u. 52.

angegeben haben; man setzt zu der Substanz Kalium-Chromat oder -Permanganat, um den Schwefelwasserstoff im Augenblicke seiner Bildung, oder, wenn es sich um ein lösliches Sulfid handelt, dieses selbst zu oxydiren.

2035. III. **Durch directe Wägung.** Kohlensäure und Schwefelwasserstoff können durch directe Wägung bestimmt werden, indem man die früher in § 1622 und § 1999 beschriebenen Verfahren combinirt, d. h. indem man das Carbonat- und Sulfid-Gemisch in einem Apparate mit einem Thörner'schen Kolben (Fig. 255, § 2012) durch Salzsäure oder durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die entwickelten Gase, nachdem sie getrocknet sind, z. B. erst zur Absorption des Schwefelwasserstoffes durch mit Cuprisulfat beschickte Röhren und dann zur Absorption der Kohlensäure durch einen Kali-Apparat oder durch Natronkalk-Röhren leitet.

Carbonat und Fluorid.

2035a. Der am häufigsten vorkommende Fall ist der, dass ein Gemisch von Kalkstein mit Flussspat zu untersuchen ist; in diesem Falle kann man die Scheidung durch Essigsäure bewirken, welche das Carbonat auflöst, das Fluorid aber nicht angreift.

Soll die Kohlensäure durch Entwickelung bestimmt werden, so empfiehlt es sich, zur Zersetzung nicht Salzsäure oder Schwefelsäure, welche das Fluorid angreifen könnten, sondern Weinsäure oder Citronensäure [1]) anzuwenden [2]).

Carbonat und Cyanid.

2036. Um die Carbonate in einem solchen Gemische zu bestimmen, muss man vorher die durch Säuren leicht zersetzbaren Cyanide in Silbercyanid oder Mercuricyanid umwandeln, welche von verdünnten Säuren nicht angegriffen werden. Man setzt zu dem Gemische Silbernitrat oder Silbersulfat oder Mercurioxyd. Die Bestimmung des Carbonates wird dann nach einem beliebigen Verfahren ausgeführt.

Carbonat und Chlorid, Bromid oder Jodid.

2037. Die Bestimmung der Carbonate wird durch die Anwesenheit der Halogenide nicht beeinflusst.

Um letztere in einem Gemische von Alkalisalzen zu bestimmen, welcher Fall wohl am häufigsten vorkommt, kann man mit Salpetersäure ansäuern und durch Silbernitrat fällen, oder mittels Silbersalz und Alkalisulfocyanid titrimetrisch verfahren (§ 1445).

---

[1]) Siehe auch W. Hempel und W. Scheffler: *Z. anorg. Ch.* **20** (1899), 1.

[2]) Wir glauben doch, dass die Entwickelung von Fluorwasserstoff durch verdünnte Salzsäure gar nicht zu befürchten ist.

Das folgende Verfahren[1]) ist aber vorzuziehen: Man setzt zu dem Gemische so viel chlorfreies Calciumnitrat, dass das Carbonat vollständig gefällt wird (ist Bicarbonat zugegen, so führt man dieses durch Kochen in neutrales Carbonat über); in dem Filtrate, welches nicht anders als neutral sein kann, bestimmt man dann das Chlorid (Bromid oder Jodid) titrimetrisch durch Silbernitrat mit Kaliumchromat als Indicator (§ 1444).

Statt des Calciumnitrates kann man auch Zink-Nitrat oder -Sulfat, aber kein Baryumsalz anwenden.

Carbonat und Gemische, welche unter dem Einflusse einer Säure Chlor oder Brom abgeben.

2038. Um das Carbonat in einem solchen Gemische (z. B. Carbonat mit Hypochlorit[2]) oder mit Chlorat und Chlorid[3])) durch Entwickelung der Kohlensäure zu bestimmen, setzt man ihm, entweder vor der Behandlung mit der Säure oder gleichzeitig mit der Säure, eine neutrale reducirende Substanz, wie Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat (Mohr'sches Salz) oder Ferrochlorid[4]) in reichlicher Menge[5]) zu, so dass Chlor oder Brom im Augenblicke ihrer Bildung wieder gebunden werden.

Man kann die Zerstörung des Hypochlorites auch schon vor der Behandlung mit Säure durch Erhitzen[6]) unter Zusatz von etwas Cobaltioxyd oder Nickelioxyd oder Cuprioxyd (siehe § 2023) bewirken.

Mit Vortheil lässt sich, z. B. für Chlorkalk, sowohl die Zersetzung durch Salzsäure als auch die Bestimmung der entwickelten Kohlensäure direct über Quecksilber oder besser Zinnamalgam in einem dem Nitrometer ähnlichen, zweckentsprechend veränderten Apparat ausführen; das Quecksilber bindet beim Schütteln sämmtliches Chlor (vergl. § 2023).

---

[1]) De Koninck (*R. univ. d. M.* [3] **2** (1888), 98) hat dieses Verfahren zur Bestimmung des Chlors in den salinischen Grubenwässern, welche aus den Kohlengruben ausgepumpt werden, empfohlen. Diese Wässer sind von organischen Substanzen gefärbt, welche von dem Carbonate niedergerissen werden, so dass man ein farbloses Filtrat erhält.

[2]) Siehe C. Ullmann: *Ch.-Z.* **17** (1893), 1208.

[3]) Der Chlorkalk enthält neben dem Hypochlorit (Hauptbestandtheil) auch alle diese Verbindungen, jedoch in wechselnden, mehr oder weniger kleinen Mengen, Carbonat mitunter bis etwa 5 %.

[4]) Empfehlenswerth ist die Verwendung einer unter Luftabschluss bereiteten Auflösung von Eisen in Salzsäure (Eisen in Bezug auf die Salzsäure im Ueberschuss angewandt).

[5]) Es gelingt, z. B. bei der Kohlensäurebestimmung im Chlorkalk, nicht immer, alles entwickelte Chlor an das Ferrosalz zu binden, und oft selbst dann nicht, wenn durch die zersetzende Säure nur wenig Chlor und relativ viel Kohlensäure frei gemacht wird, ein Fall, der z. B. eintreten muss, wenn der Zersetzung durch die Säure (bei Anwesenheit von Ferrosalz) eine Erwärmung des Chlorkalkes mit Cobaltinitrat-Lösung vorausgegangen ist. In solchen Fällen hat sich die gleichzeitige Anwesenheit von etwas Quecksilber und Ferrosalz bei der Einwirkung der Säure als sehr nützlich erwiesen, d. h. alles Chlor wurde dann gebunden. (Westphal.)

[6]) Siehe A. Sieber: *Ch.-Z.* **19** (1895), 1963. Es ist zu beachten, dass sich hierbei auch kleine Mengen Chlorat bilden können.

Carbonat und Superoxyd.

2039. Die Gegenwart von Carbonat stört nicht die jodometrische Bestimmung des disponiblen Sauerstoffes in den Superoxyden, wohl aber die directe Bestimmung der Superoxyde des Mangans und des Bleis nach dem Fresenius-Will'schen Verfahren. Will man dieses Verfahren anwenden, so muss man die abgewogene Substanzprobe, nachdem man sie in den Zersetzungskolben des Apparates gebracht hat, mit so weit verdünnter Schwefelsäure befeuchten, dass das Superoxyd nicht angegriffen wird, dann die Kohlensäure durch einen Luftstrom austreiben, den Ueberschuss der Schwefelsäure durch ganz kohlensäurefreies Alkalihydrat neutralisiren, und erst dann das erforderliche Oxalat zufügen und den Apparat zusammenstellen.

Dieselbe Vorsicht ist anzuwenden, wenn man das Superoxyd gasometrisch durch Wasserstoffsuperoxyd bestimmen will (§ 652).

Carbonat und Wasser.

2040. Zur directen Bestimmung der Kohlensäure kann man jedes der beschriebenen Verfahren, mit Ausnahme des Gewichtsverlust-Verfahrens durch Glühen, anwenden.

Das Wasser kann man durch den Gewichtsverlust bei niedriger Temperatur oder durch directe Wägung bestimmen. Auch kann man beide Bestandtheile gleichzeitig durch Erhitzen mit trockenem Kaliumdichromat (§ 2013), Auffangen des Wassers in einem tarirten Rohre (§ 1383) und Absorption der Kohlensäure in einem Kali-Apparate oder Natronkalk-Rohre bestimmen. Die Luft, welche man schliesslich durch den Apparat treibt, muss getrocknet und von Kohlensäure befreit werden.

Wenn die Substanz sonst zur Bestimmung der Kohlensäure durch Glühen geeignet ist, so kann man auch den gesammten Glühverlust, Wasser + Kohlensäure, in dieser Weise, und andererseits die Kohlensäure oder das Wasser allein bestimmen: aus der Differenz erhält man das Wasser bez. die Kohlensäure.

Ist das Carbonat leicht zersetzbar, so kann man das Wasser und den Glühverlust in einer Operation mit Hülfe des beistehend abgebildeten Apparates (Fig. 258) bestimmen. Die Substanz wird in ein Schiffchen gebracht und mit diesem tarirt; dann schiebt man das Schiffchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, an dessen eines Ende ein tarirtes Rohr mit Calciumchlorid angesetzt ist. Man arbeitet, wie bei der Bestimmung des Wassers (§ 1383), unter Anwendung eines schwachen Luftstromes bei einer zur Zersetzung des Carbonates ausreichend hohen Temperatur. Tarirt man Schiffchen und Calciumchlorid-Rohr zurück, so erhält man sowohl das Gewicht des Wassers und der Kohlensäure zusammen als dasjenige des Wassers allein.

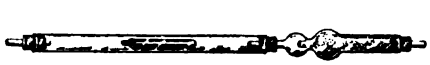


Fig. 258.

Carbonat und Hydrat.

2041. Diese Scheidung hat nur für die Bestimmung der Alkalien und der alkalischen Erden Interesse. Die Gegenwart von Hydrat schliesst die Anwesenheit von Bicarbonat aus.

2042. I. **Allgemeines Verfahren.** Man bestimmt einerseits die Gesammt-Alkalität der Substanz durch eine alkalimetrische Flüssigkeit, als welche man vorzugsweise Salzsäure anwendet; die Gesammtmenge der verbrauchten Säure berechnet man auf Hydrat.

Andererseits bestimmt man die Kohlensäure durch Entwickelung (§§ 2009, 2012—2014, 2019).

Das Gewicht des Hydrates erhält man, indem man die dem Carbonate entsprechende Menge Hydrat berechnet und diese von der Gesammtmenge Hydrat abzieht, welche aus dem alkalimetrischen Versuche berechnet war.

2043. II. **Durch Baryumchlorid.** Dieses Verfahren ist nur auf die Alkalien anwendbar.

Man behandelt das Gemisch mit Baryumchlorid; das Carbonat, aber nicht das Hydrat, wird gefällt. Man kann also beide durch Filtration trennen und getrennt bestimmen.

Wenn der Gehalt an Carbonat nicht zu gering ist, kann man einfacher und doch genau das Hydrat in dem Filtrate nach partieller Filtration bestimmen und andererseits, wie bei dem vorigen Verfahren, die Gesammt-Alkalität ermitteln. Das Carbonat erhält man aus der Differenz.

Ist der Carbonat-Gehalt gering, so erhält man genaue Resultate nur nach dem Verfahren der Entwickelung der Kohlensäure und darauf folgenden gewichtsanalytischen Bestimmung im Kali-Apparat oder Natronkalk-Rohr.

2044. III. **Durch Alkalimetrie mit Phenacetolin**[1]) **oder mit Methylorange und Phenolphtaleïn**[2]) **als Indicator.** Auch dieses Verfahren ist nur auf die Alkalien anwendbar. Wie wir in § 322 gesehen haben, reagirt das Phenacetolin anders auf die Hydrate, als auf die Carbonate der Alkalimetalle. Um das Hydrat und das Carbonat in einem Gemische zu bestimmen, fügt man eine Lösung dieses Indicators bis zu leichter Gelbfärbung hinzu; dann lässt man unter tüchtigem Umrühren die titrirte Säure bis zur Rosafärbung einfliessen. Die bis jetzt verbrauchte Säure entspricht dem Hydrate.

Nach Ablesung des Flüssigkeitsstandes in der Burette fährt man mit dem Zusatz der Säure fort, bis die Farbe der Flüssigkeit aus Hellroth durch Gelbroth in reines Gelb umschlägt. Das ist die Endreaction. Die nach der ersten Ablesung verbrauchte Säure entspricht dem Carbonate.

Man kann auch ein Gemisch von Methylorange und Phenolphtaleïn

[1]) Lunge: *Ch. Ind.* **4** (1881), 349.

[2]) Gawalowski: *Z. anal. Ch.* **22** (1883), 397.

als Indicator anwenden, um Hydrat und Carbonat titrimetrisch zu scheiden (vergl. Scheidung von Carbonat und Bicarbonat durch Phenolphtaleïn § 2030). Sobald alles Alkalihydrat gebunden und die Hälfte des vorhandenen Carbonates in Bicarbonat umgewandelt ist, verschwindet die rothe, durch Phenolphtaleïn verursachte Farbe und die Lösung ist vom Methylorange gelb gefärbt[1]): man liest ab. Fährt man nun mit dem Säurezusatze fort, bis auch das Bicarbonat zersetzt ist, d. h. bis eine sehr geringe Menge freier Säure vorhanden ist, so tritt der Farbenumschlag des Methylorange von Gelb in Nelkenroth hervor: man liest wieder ab. Durch Verdoppelung der Differenz zwischen der ersten und zweiten Ablesung erhält man die dem vorhanden gewesenen Carbonat entsprechende, und durch Abzug derselben von dem Gesammtverbrauch die dem Hydrat entsprechende Säuremenge.

Beide Verfahren erfordern einige Uebung, um die in den verschiedenen Phasen der Bestimmung auftretenden Farbenveränderungen sicher zu erkennen, und liefern auch keine besonders genauen Resultate.

Kohlensäure und Metalle.

2045. Die Scheidung erfordert im Allgemeinen keine besonderen Vorsichtsmaassregeln (siehe § 2027).

Wir wollen nur hervorheben, dass in denjenigen Metallcarbonaten, welche beim Glühen nicht das entsprechende Oxyd zurücklassen, die Kohlensäure nicht unmittelbar durch die Ermittelung des Glühverlustes bestimmt werden kann. Das ist z. B. bei dem Ferrocarbonat, welches Ferrioxyd giebt, bei dem Manganocarbonat, aus welchem Manganomanganioxyd entsteht, und bei dem Silbercarbonat, welches durch Glühen zu Metall reducirt wird, der Fall. Durch ergänzende Bestimmungen erhält man aber gewöhnlich Daten, welche einer Berechnung zu Grunde gelegt werden können. Bildet z. B. die zu untersuchende Substanz ein Gemisch von Ferrioxyd und Ferrocarbonat, so kann man die Ferroverbindung durch Permanganat oder Chromat bestimmen und hieraus das entsprechende Ferrioxyd, welches durch Glühen aus dem Ferrosalz entstanden ist, berechnen; da aber bei der Umwandlung der Ferroverbindung in Ferrioxyd neben der Abspaltung der Kohlensäure gleichzeitig eine Aufnahme von Sauerstoff erfolgt, dessen Menge jedoch berechnet werden kann, so ist das Gewicht der letzteren dem durch Glühen ermittelten Gewichtsverluste zuzurechnen, um das Gewicht der Kohlensäure zu erhalten.

---

[1]) Man wird im Allgemeinen besser thun, das Methylorange erst zuzusetzen, wenn die durch Phenolphtaleïn verursachte Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist.

Capitel XVII.

Allgemeine qualitative Analyse.

Vorversuche zur Aufsuchung der Metalle.

2046. Man bezeichnet mit diesem Ausdrucke diejenigen Versuche, welchen man eine Substanz unterwirft, bevor man zu ihrer systematischen Analyse übergeht. Sie haben den Zweck, uns über die Natur der Substanz zu unterrichten, die Anwesenheit oder Abwesenheit gewisser Elemente oder gewisser Gruppen von Elementen festzustellen, und auf Grund der erhaltenen Resultate die einfachste und zweckmässigste Behandlungsweise für die vollständige Analyse zu ermitteln. Nach ihren Ergebnissen ist man oft in der Lage, eine Reihe unnöthiger Reactionen fortlassen zu können und somit nicht allein Zeit zu gewinnen, sondern auch den Ergebnissen der Analyse eine grössere Sicherheit zu geben.

Wir wollen sie vorzugsweise vom Gesichtspunkte der Aufsuchung der Metalle in Betracht ziehen, was aber nicht hindert, dass diese selben Versuche solcher Art sein können, dass sie auch Hinweise auf die Natur der Metalloide und der verschiedenen Arten von Salzen, Säuren oder Anhydriden, welche zu den Bestandtheilen der zu prüfenden Substanz gehören, geben. Wenn wir vorläufig im Allgemeinen alles Das bei Seite lassen, was sich ausschliesslich auf diese letzteren Bestandtheile bezieht, so geschieht das hauptsächlich aus dem Grunde, weil Vorversuche, welche ihre Ermittelung zum Zwecke haben, mehr oder weniger mit ihrer definitiven Aufsuchung zusammenfallen würden (s. § 2065).

Diese Vorversuche muss man mit möglichst kleinen Substanzmengen vornehmen, nicht allein um mit der verfügbaren Materialmenge für die definitive Untersuchung möglichst zu sparen, sondern auch weil sich unter dieser Bedingung viele Operationen schneller ausführen lassen. Man muss ferner bei den Vorversuchen alle langwierigen Operationen, wie Filtrationen, Abdampfungen beträchtlicher Flüssigkeitsmengen, Auswaschen und Trocknen von Niederschlägen, vermeiden.

Um aus diesen Vorversuchen vollen Nutzen zu ziehen, muss sich der Chemiker die Eigenschaften der Elemente (Metalle und Metalloide) in ihren verschiedenen Verbindungen geistig vergegenwärtigen; er darf auch nicht die Nebenreactionen ausser Acht lassen, welche sich

zwischen den Bestandtheilen der zu analysirenden Substanz selbst, unter dem Einflusse der wirkenden Umstände, welchen man die Substanz aussetzt, abwickeln können. So wird z. B. ein Gemisch von einem Nitrate und einem reducirenden Körper (Ferrosalz, Hyposulfit etc.) beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure nitrose Dämpfe ausstossen, welche auf die Gegenwart von Nitriten schliessen lassen könnten; ein Gemisch von Jodid und Dichromat wird schon allein unter dem Einflusse der Wärme Joddämpfe geben etc.

Die Vorversuche bilden mit der Prüfung auf Metalloid-Verbindungen, vom Gesichtspunkte des praktischen Unterrichtes betrachtet, zweifellos die wichtigsten Theile der ganzen Analyse; sie lassen die Findigkeit des Analytikers, seinen Scharfblick, seine Beobachtungsgabe, seine Kenntniss der Reactionen am besten erkennen und sind daher am meisten geeignet, diese Eigenschaften auszubilden.

Die Versuche, welchen man eine Substanz unterwerfen kann, ändern sich mit ihrem Aggregatzustande und mit den Schlüssen, welche man unmittelbar aus ihren physikalischen Eigenschaften überhaupt ziehen kann. Man kann sagen, — und das ist unseres Erachtens die einzige Regel, welche man aufstellen kann — dass man sich für die Wahl des ersten auszuführenden Versuches durch die physikalischen Eigenschaften der Substanz, demgemäss häufig schon durch ihre äussere Erscheinung, sowie durch die Kenntniss ihrer Herkunft und ihrer ungefähren Natur, und für die Wahl der späteren Versuche von den bis dahin erhaltenen Resultaten leiten lassen muss.

Gegen jede vorgefasste Ansicht soll man misstrauisch sein und als endgültig nur solche Resultate betrachten, über deren Sicherheit kein Zweifel mehr bestehen kann.

Andererseits aber soll auch der Lernende, welcher mit Sorgfalt vorgeht, Zutrauen zu seiner Arbeit haben und nicht anstehen, die Anwesenheit oder Abwesenheit von Bestandtheilen der Substanz zu behaupten, sobald er diese An- oder Abwesenheit an sicheren Merkmalen erkannt hat.

Eine Mineralsubstanz giebt beim Erhitzen im geschlossenen Rohre violette Dämpfe: es kann gar kein Zweifel bestehen, dass diese Substanz Jod enthält; aber dieses Jod kann in der Substanz entweder in freiem oder in gebundenem Zustande sein, da sein Freiwerden das Resultat von Reactionen sein kann, welche unter dem Einflusse der Wärme eintreten (s. oben). Für sich allein gestattet dieser Versuch mit absoluter Sicherheit die Anwesenheit von Jod zu behaupten, aber auch nicht mehr, denn er liefert noch keinen Aufschluss über den Verbindungs-Zustand des Jods in der Substanz.

Aus einer anderen Mineralsubstanz wird durch Behandeln mit einer Säure ein Gas entwickelt, welches Kalkwasser trübt: erfahrungsmässig wissen wir absolut sicher, dass die Substanz ein Carbonat enthält.

Eine dritte Substanz giebt, auf einem Platinbleche mit Soda und Salpeter geschmolzen, eine weisse Masse: das ist ein unzweifelhafter Beweis, dass sie kein Mangan enthält.

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass die Ziffernfolge, durch welche wir bei unseren folgenden Erörterungen die wichtigsten Arten von Versuchen, welche man anstellen kann, unterschieden haben, durchaus nicht die Reihenfolge, in welcher die einzelnen Operationen nach einander vorzunehmen sind, angeben soll; sehr häufig wird gerade das Entgegengesetzte das Richtige sein, und die Resultate der ersten ausgeführten Versuche werden oft Veranlassung geben, über gewisse Verfahren hinwegzugehen, welche, ohne Neues zu geben, nur zu einer Wiederholung bereits bekannter Reactionen führen würden.

So ist es z. B. überflüssig, die Wirkung von Ammoniumsulfid auf eine Lösung zu prüfen, welche bereits mit Schwefelwasserstoff einen reichlichen schwarzen Niederschlag gegeben hat, weil Ammoniumsulfid nothwendig denselben Niederschlag geben würde und dieser Niederschlag in Folge seiner Unlöslichkeit in einem Ueberschusse des Reagens ausserdem noch andere Reactionen verdecken könnte. Ebenso würde überflüssig sein, eine Substanz, welche Dämpfe von Ammoniak oder von Schwefeldioxyd abgiebt, mit Lakmus zu prüfen.

— Hinsichtlich des Planes für die Vorversuche ist noch zu unterscheiden, ob die zu analysirende Substanz eine Flüssigkeit ist oder ob sie als fester Körper vorliegt[1]).

Bei Gasen sind die Arbeitsweisen durchaus verschieden. Wir erachten es nicht als im Rahmen unseres Buches liegend, die qualitative Analyse auf Gasgemische auszudehnen[2]).

Vorversuche mit einer flüssigen Substanz.

2047. 1. Man stellt fest, ob die Flüssigkeit farblos oder gefärbt ist, und in letzterem Falle, welche Farbe sie hat, ob diese anscheinend von einem einzigen gefärbten Körper herrührt oder ob sie einem Gemische zuzuschreiben ist[3]). Dieses Merkmal wird ergänzt durch die Kenntniss, ob die Flüssigkeit alkalisch, neutral oder sauer reagirt (Nr. 3).

[1]) Stellt die Substanz eine trübe Flüssigkeit dar, so filtrirt man und prüft getrennt die feste Substanz und die klare Flüssigkeit.

[2]) Wir verweisen hierüber ganz besonders auf das Buch von Cl. Winkler: *Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industrie-Gase*, 2 Theile (Freiberg 1876 79), I., S. 117—156. Siehe auch Rose-Finkener: *Handb. d. anal. Ch.*, Qualitative Analyse, und C. Gerhardt: *Aide mémoire pour l'analyse chimique* (Paris 1852), S. 110.

[3]) Man kann es als offene Frage ansehen, ob es angezeigt ist, die Schlussfolgerungen, zu welchen die auf einen Versuch gegründeten Feststellungen bereits Veranlassung bieten, anzugeben oder nicht. De Koninck hat sich im Allgemeinen für Letzteres entschieden, aus verschiedenen Gründen: besonders um dem Lernenden, welcher dieses Buch benutzt, mehr Spielraum zu eigener Initiative zu geben, dann

2. Man stellt fest, ob die Flüssigkeit einen Geruch hat, und welchen; man kann den Geruch unter Umständen deutlicher hervortreten lassen, wenn man die zu prüfende Flüssigkeit schwach erwärmt. Das Resultat, welches die Prüfung des Geruches giebt, kann oft durch Reagenzpapiere controllirt werden.

3. Man prüft die Reaction auf Lakmus oder auf ähnliche Indicatoren: die Flüssigkeit kann mehr oder weniger stark sauer oder alkalisch reagiren oder auch neutral sein. Die saure Reaction kann von Säuren oder sauren Salzen, oder von solchen Salzen herrühren, welche im Sinne der chemischen Constitution neutral sind, aber saure Reaction besitzen (siehe Bd. I, S. 276, Fussnote 2).

4. Man verdampft zwei oder drei Tropfen der Flüssigkeit in einem Uhrglase oder in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne und beobachtet, ob ein Rückstand bleibt oder nicht; im bejahenden Falle merkt man sich das Aussehen des Rückstandes und seine ungefähre relative Menge in Bezug auf die Menge der verdampften Flüssigkeit.

Je nachdem der Rückstand bedeutend ist, verdampft man ein mehr oder weniger beträchtliches Volumen der Flüssigkeit, um sich mit einer Menge fester Substanz zu versehen, welche für Versuche auf trockenem Wege genügt (Nr. 5 bis 13).

Während dieser Operation, bei welcher man noch auf eventuelle Veränderungen der Farbe zu achten hat, kann man mit den Versuchen auf nassem Wege fortfahren (Nr. 14 ff. oder 20 ff.).

5. Eine kleine Menge der festen Substanz (des Abdampfrückstandes) wird auf dem Platinbleche (§ 184) erhitzt: man beobachtet, ob sie bei hoher Temperatur flüchtig oder nichtflüchtig ist, ob sie schmelzbar ist oder nicht, ob sie unter dem Einflusse der Hitze ihre Farbe verändert und ob die Farbenveränderung nach dem Erkalten bestehen bleibt oder wieder verschwindet.

6. Den bei dem vorigen Versuche etwa verbliebenen Rückstand kann man zur Prüfung auf Mangan und, bis zu einem gewissem Grade, auch auf Chrom verwenden, indem man ihn auf dem Platinbleche mit Soda und einem Körnchen Salpeter schmilzt (siehe § 611, Nr. 21).

7. Einige Körnchen der festen Substanz führt man — eventuell nach Befeuchten mit Salzsäure — in der Oese eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme (§ 167): man beobachtet, ob sich die Flamme färbt, und merkt sich, wenn das der Fall ist, die Färbung

---

aber auch, weil er die Mängel von nicht durchaus erschöpfenden Angaben, welche der Lernende häufig für vollständig erachtet, durch Erfahrung kennen gelernt hat. So ist es ihm, um nur ein Beispiel herauszugreifen, wiederholt vorgekommen, dass Anfänger aus der Schmelzbarkeit einer Substanz in der geschlossenen Röhre den Schluss zogen, die Substanz sei ein Alkalisalz, weil in einigen, sonst durchaus empfehlenswerthen Werken nur Alkalisalze als Beispiel von Körpern, welche unter diesen Bedingungen schmelzbar sind, genannt waren.

oder die auf einander folgenden Färbungen, welche man erhält (siehe § 168). Wird die Flamme durch ein Natriumsalz gelb gefärbt, so beobachtet man sie unter Benutzung eines tiefblauen Glases oder eines mit Indigolösung gefüllten Hohlglasprismas; man darf aber diesem Versuche eine zu grosse Wichtigkeit nicht beilegen.

Verfügt man über ein Spectroskop, so kann man es hier benutzen; dabei darf aber nicht vergessen werden, dass das Spectroskop ein äusserst empfindliches Erkennungsmittel ist.

Gleichzeitig stellt man die Schmelzbarkeit oder die Nichtschmelzbarkeit der Substanz unter den Bedingungen des Versuches fest.

Erhält man eine weisse unschmelzbare Masse, so befeuchtet man sie mit Cobaltonitrat und erhitzt sie im Oxydationsfeuer (siehe § 183). Unter diesen Umständen färben sich verschiedene Oxyde oder Salze, ohne zu schmelzen, mehr oder weniger lebhaft blau oder grün. Ist die Substanz hierbei geschmolzen oder auch nur gefrittet, so hat dieser Versuch nicht die geringste Bedeutung.

8. Man prüft die Substanz mit der Boraxperle im Oxydationsfeuer und dann im Reductionsfeuer (siehe § 181), und zwar beobachtet man jedesmal die Perle in der Hitze und in der Kälte.

9. Eine kleine Menge der Substanz bringt man auf den Boden eines geschlossenen, vollkommen reinen und vollkommen trockenen Röhrchens[1]); man erhitzt über der Flamme und beobachtet, ob sich das Aussehen der Substanz ändert, ob sie verkohlt (organische Substanzen), ob sie riechende oder gefärbte Gase oder Dämpfe, oder ob sie Sauerstoff oder Stickoxydul[2]) entwickelt, ob sie an kalten Theilen des Röhrchens Beschläge von festen oder flüssigen Körpern giebt (§ 185).

Erhält man farblose Tröpfchen, so lässt man dieselben von einem schmalen Streifen violetten Lakmuspapieres aufsaugen und sieht, ob sich dieses röthet (flüchtige Säuren) oder bläut (Ammoniak). Die Natur der Gase, welche sich entwickeln, kann ebenfalls durch befeuchtete Reagenzpapiere festgestellt werden.

10. Man kann auch die Substanz im geschlossenen Röhrchen mit ganz trockenem Natriumcarbonat, mit oder ohne Beimischung von Kaliumcyanid, erhitzen (Quecksilber, Cadmium, Arsen).

11. Man sucht einen Beschlag von Metall oder Oxyd nach dem Bunsen'schen Verfahren hervorzurufen. Erhält man einen solchen, so unterwirft man ihn der Einwirkung geeigneter Reagentien (verdünnte Salpetersäure, Jodwasserstoff, Ammoniumsulfhydrat u. s. w.) (siehe § 187

---

[1]) Anfängern kann nicht genug empfohlen werden, stets einige hergerichtete geschlossene Röhrchen, sowie gut gereinigte und trockene Reagircylinder zur augenblicklichen Benutzung bereit zu halten.

[2]) Stickoxydul — von Ammoniumnitrat herrührend — unterhält die Verbrennung ebenso wie Sauerstoff (siehe § 1742, Nr. 2).

und die Tabelle Bd. I, S. 184). Es ist daran zu erinnern, dass ein negatives Resultat hier nicht absolut beweisend ist.

12. Man mischt eine kleine Probe der Substanz mit Alkali-Carbonat und -Cyanid oder -Oxalat und erhitzt in der Reductionsflamme des Löthrohres auf Kohle (siehe § 193). Man achtet darauf, ob man einen Geruch nach Knoblauch (Arsen), ein reducirtes, geschmolzenes oder nicht geschmolzenes Metall erhält und ob sich ein Oxydbeschlag bildet (siehe Tabelle Bd. I, S. 184).

13. Man schmilzt eine kleine Menge der Substanz mit Alkalicarbonat am Platindraht oder auf Kohle[1]) im Reductionsfeuer und beobachtet, ob das Product auf Silber einen schwarzen Fleck oder mit einer verdünnten Lösung von Natriumnitroprussid eine violette Färbung giebt (Schwefelleber: eine allgemeine Reaction schwefelhaltiger Verbindungen). Unterwirft man diesem Versuche eine weisse, in Säuren unlösliche Substanz, so giebt er indirect die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Metalles an, dessen Sulfat unlöslich ist.

— Die folgenden Versuche finden nur Anwendung, wenn die zu untersuchende Substanz sauer oder neutral ist; ist sie alkalisch, so unterwirft man sie vorher den später (Nr. 20 u. 21) speciell beschriebenen Versuchen.

14. Eine kleine Menge der ursprünglichen Flüssigkeit (1—2 cc) wird in einem Reagircylinder mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure behandelt. Ruft diese keinen Niederschlag hervor (Abwesenheit von Metallen der Silbergruppe und von grösseren Mengen Blei), so setzt man einen Tropfen Ammoniumsulfat oder verdünnte Schwefelsäure hinzu (Ba, Sr, Pb); hat man die Wirkung dieses Reagens beobachtet, so leitet man Schwefelwasserstoff ein oder setzt eine Lösung dieses Gases (Schwefelwasserstoffwasser) hinzu, welche man stets bequem zur Hand haben sollte[2]). Statt des Schwefelwasserstoffes kann man auch Thioacetate, Thiocarbonat u. s. w. anwenden (siehe § 1348).

Entsteht durch diese Reagentien kein Niederschlag (Abwesenheit der Metalle der Gruppen des Cadmiums und Arsens)[3]), oder entsteht ein gelber (Cd, As, Sn) oder orangefarbiger (Sb) Niederschlag[4]), so setzt man Ammoniak und einige Tropfen Ammoniumsulfid hinzu und beobachtet, ob der Niederschlag verschwindet (As, Sb, Sn), ob er, wenn er

---

[1]) Führt man den Versuch auf Kohle aus, so kann man ihn mit dem vorigen verbinden.

[2]) Eine kleine Flasche (200—300 cc) wird mit ausgekochtem, wieder erkaltetem und darauf mit H_2S gesättigtem Wasser gefüllt, sodann mit einem guten Kork- oder Kautschuk-Stopfen verschlossen, und mit dem Hals nach unten im Dunkeln aufbewahrt; so hält sich die Lösung ziemlich lange unverändert.

[3]) Man denke daran, dass Schwefelwasserstoff die Arsenate nur sehr langsam fällt. Thioessigsäure bewirkt sofortige Fällung derselben beim Erwärmen.

[4]) Man denke auch an die sulfobasischen Mercurisalze (§ 979, Nr. 3) und an das Bleichlorosulfid (§ 948, Nr. 3).

bleibt, seine gelbe Farbe behält (Cd), oder ob ein neuer Niederschlag entsteht (Metalle der Eisengruppe, Phosphate der alkalischen Erden). Das Aussehen dieses letzteren merkt man sich, um daraus die entsprechenden Schlüsse zu ziehen.

15. Man lässt in einen Theil der ursprünglichen Flüssigkeit eine Alkalihydrat-Lösung eintropfen, bis das Reagens in merklichem Ueberschusse vorhanden ist, und beobachtet, ob ein Niederschlag entsteht, wie dieser gefärbt ist, und ob er in dem Reagens löslich ist oder nicht.

Ferner beobachtet man, ob sich hierbei Ammoniak entwickelt, nachdem man nöthigenfalls das Gemisch erwärmt oder gar in einem kleinen Destillirapparat erhitzt hat (siehe § 386, Nr. 2).

Dieselbe Probe kann alsdann zur Prüfung auf Nitrite, Nitrate, Hyposulfite und Sulfocyanide[1]) benutzt werden. Zu dem Zwecke kocht man die Flüssigkeit, wenn sie Ammoniumverbindungen enthält, mit im Ueberschuss zugesetzter Alkalihydrat-Lösung bis zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks; dann setzt man einen Streifen Aluminium hinzu und beobachtet, ob sich von Neuem Ammoniakdämpfe entwickeln. Ist die Substanz frei von Ammoniumverbindungen, so kann man direct mit Aluminium prüfen.

Prüft man den Rückstand nach event. Filtration mit Natriumnitroprussid, so wird er die Reaction der Alkalisulfide geben, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit Hyposulfit oder Sulfocyanid enthielt. Sind schwere Metalle anwesend, so wird das gebildete Alkalisulfid natürlich mit denselben reagiren und Metallsulfide bilden. In diesem Falle wird Nitroprussid keine Reaction geben können. Es ist aber daran zu erinnern, dass die ursprüngliche Flüssigkeit, wenn sie neutral oder sauer war, keine Sulfide, und wenn sie sauer war, auch wohl kein Hyposulfit enthalten konnte.

16. Zu einem neuen Theile der ursprünglichen Lösung setzt man nach und nach Ammoniak und beobachtet, wie bei dem vorigen Versuche, ob sich ein weisser oder gefärbter Niederschlag bildet, und ob er in einem Ueberschusse von Ammoniak, eventuell erst nach Zusatz von Ammoniumchlorid, löslich ist oder nicht. Man beobachtet ferner, ob die Flüssigkeit gefärbt wird oder nicht, ob sie sich an der Luft trübt oder nicht (Fe im Ferrozustande, Mn).

Erhält man durch Ammoniak keinen bleibenden Niederschlag, so kann man der ammoniakalischen Lösung einige Tropfen Ammoniumphosphat zufügen.

17. Ein kleines Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit behandelt man mit einer Lösung von Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction; man beobachtet, ob sich ein Niederschlag bildet oder nicht,

[1]) De Koninck: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 26.

wie er aussieht u. s. w. Man darf bei dieser Reaction nicht den Einfluss übersehen, welchen Ammoniumsalze auf das in Folge des angewandten Reagens gebildete Umsetzungs-Product haben können.

18. Man lässt in eine kleine, nöthigenfalls durch zwei bis drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Menge der Lösung einen Tropfen einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat (1:1000) fallen, und beobachtet, ob dieser entfärbt wird.

Im zweifelhaften Falle reagirt man vergleichend auf ein gleiches Volumen Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist.

Wird das Permanganat nicht zersetzt, so ist die zu analysirende Substanz frei von metallischen, reducirend wirkenden Stoffen, wie Stannosalze, Ferrosalze u. s. w., und auch frei von dem Permanganat gegenüber reducirend wirkenden Metalloidverbingungen: Jodide, Sulfite, Nitrite u. s. w.

Ein gleicher Versuch kann mit blauer Jodstärke gemacht werden; diese wird nicht nur von den das Permanganat reducirenden Substanzen, sondern auch von Chlor und Brom, wenn dieselben in freiem Zustand und im Ueberschuss vorhanden sind, entfärbt werden.

19. Ein Parallelversuch mit einem Jodid und Stärke (siehe § 2088) kann ebenfalls wichtige Fingerzeige geben. Ferri- und Antimonii-Verbindungen u. s. w., Chromate, Nitrite, Chlor u. s. w., d. h. überhaupt alle auf Jodwasserstoff oxydirend wirkenden Stoffe, färben, wie das Jod selbst, das Reagens blau.

Besondere Vorversuche für alkalische Flüssigkeiten.

2048. 20. Man behandelt 1 bis 2 cc der Lösung mit Salzsäure, welche man tropfenweise bis zur eben eingetretenen sauren Reaction zusetzt, und beobachtet, ob sich ein Niederschlag bildet, und wenn das der Fall ist, ob er weiss oder gefärbt ist, ob er in einem Ueberschusse der Säure löslich ist oder nicht, zuerst in der Kälte, dann in der Wärme.

Gleichzeitig beobachtet man, ob eine Gasentwickelung stattfindet (siehe Nr. 25), ob sich ein besonderer Geruch oder eine Veränderung der Farbe bemerkbar macht.

Giebt Salzsäure einen bleibenden Niederschlag, so setzt man einige Tropfen Salpetersäure (um Königswasser zu bilden), oder Brom, oder Kaliumchlorat, oder auch ein Gemisch von Kaliumbromid und Natriumbromat hinzu, und erwärmt, um festzustellen, ob der Niederschlag unter diesen Umständen löslich ist oder nicht.

Dieser Auflösungsversuch mit oxydirenden Reagentien hat nur dann einen Zweck, wenn der durch Salzsäure hervorgerufene Niederschlag gefärbt ist und wenn bei seinem Entstehen Schwefelwasserstoff entwickelt wurde (Schwefel, Sulfide der Arsengruppe oder Mercurisulfid).

21. Wenn bei dem vorigen Versuche schliesslich ein unlös-

licher Rückstand bleibt und dieser Chlorsilber zu sein scheint, so wiederholt man den Versuch, aber mit Ersetzung der Salzsäure durch Salpetersäure.

— Nachdem diese Versuche ausgeführt sind, behandelt man eine für die späteren Versuche ausreichende Menge der ursprünglichen Flüssigkeit mit derjenigen der zu den Versuchen benutzten Säuren (Salzsäure, Königswasser, Salpetersäure), welche keinen oder den geringsten bleibenden Niederschlag gegeben hatte.

Bleibt beim Behandeln mit Säure kein unlöslicher Rückstand, so verfährt man weiter, als wäre die Flüssigkeit sauer gewesen.

Bleibt dagegen beim Behandeln mit Säure ein unlöslicher Rückstand, so trennt man ihn durch Filtration; man hat dann einerseits das Filtrat, saure Flüssigkeit, andererseits den Rückstand, feste Substanz, welche man getrennt untersucht (s. § 2051).

Auf die in dieser Weise erhaltene saure Flüssigkeit kann man (nachdem man sich durch einen Versuch auf dem Platinbleche überzeugt hat, dass sie, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit ammoniakalisch war, nichtflüchtige Stoffe enthält) die Versuche Nr. 14 bis 17 anwenden und auch Nr. 18 und 19, wenn zum Ansäuern nur Salzsäure benutzt war.

Die Versuche durch alkalische Reagentien (Alkalihydrat, Ammoniak, Natriumcarbonat) haben hier natürlich nicht mehr die Wichtigkeit wie bei sauren Lösungen. Diese Thatsache ist zu beachten.

Vorversuche mit einer festen Substanz.

2049. 22. Ist die zu analysirende Substanz ein fester Körper, so hat man zunächst ihre physikalischen Eigenschaften aufmerksam zu prüfen. Besteht sie aus grossen oder kleinen Stücken, aus grobem oder feinem Pulver? Ist sie gefärbt oder nicht, krystallinisch oder amorph? Sieht sie wie ein einheitlicher Körper aus (homogene Substanz) oder besteht sie aus Körpern verschiedener Art (heterogene Substanz)? Dieser letzte Punkt ist von besonderer Wichtigkeit, und zur Entscheidung der Frage reicht das unbewaffnete Auge oft nicht aus, sondern man muss zur Lupe oder, wo möglich, zum Mikroskope mit schwacher Vergrösserung greifen.

Ist die Substanz sichtbar heterogen, so muss man suchen, Theilchen jedes einzelnen erkennbaren Bestandtheiles zu isoliren, um deren Natur zu bestimmen, sei es sogleich, oder, wenn ihr Aussehen nicht genügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung bietet, nach der allgemeinen Analyse.

Die mechanische Trennung der Bestandtheile einer heterogenen Substanz ist besonders deshalb von Wichtigkeit, weil die allgemeine Analyse nicht oder nur in sehr seltenen Fällen darüber Aufschluss giebt, in welcher Weise die durch sie nachweisbaren Elemente oder Verbindungen unter sich gruppirt sind. So kann man durch die Analyse

eines Gemisches von Kupfervitriol und Kochsalz wohl das Vorhandensein von Sulfat, Chlorid, Cuprisalz und Natriumsalz erkennen, ob aber das Sulfat Cuprisulfat oder Natriumsulfat ist, ob das Chlor an das Kupfer oder das Natrium gebunden ist, darüber giebt uns die qualitative Analyse als solche keinen genügenden Aufschluss; aber bei einer Durchmusterung des Stoffes mit unbewaffnetem oder bewaffnetem Auge wird man blaue Partikel finden, welche Sulfatreaction geben, und weisse würfelförmige Theile, welche durch eine Analyse als Chloride zu erkennen sind; jetzt kann man behaupten, dass die zu analysirende Substanz Cuprisulfat und Natriumchlorid enthält und nicht etwa Cuprichlorid, welches grün ist, und Natriumsulfat, dessen Krystalle nicht dem regulären Systeme angehören.

Die mechanische Trennung der einzelnen homogenen Körper in einem heterogenen Gemische lässt sich zuweilen in verschiedener Weise ausführen, z. B. durch Anwendung des Magneten, durch Schlämmen in einem Wasserstrom, durch Suspendiren in Flüssigkeiten mit verschiedenen Dichten u. s. w. (vergl. § 289).

Ist diese Untersuchung beendet, so pulvert man die Substanz möglichst fein, sowohl um ihr Auflösen zu erleichtern, als auch um sie vollständig homogen zu machen (siehe § 20).

Dann unterwirft man sie, wenn man es für nützlich erachtet, den Versuchen auf trockenem Wege Nr. 5 bis 13, welchen man auch noch die folgenden, auf den Abdampfungsrückstand einer Lösung nicht gut anwendbaren Versuche anreihen kann.

23. Die Substanz wird im offenen Röhrchen erhitzt (§ 186): sie verändert ihr Aussehen oder thut es nicht; sie verbrennt oder verbrennt nicht; sie kann gasförmige Producte geben, welche an ihrem Geruche, an ihrer Farbe und an ihrer Wirkung auf Reagenzpapiere (blaues Lakmuspapier und ozonoskopisches Papier), von welchem man angefeuchtete Streifen in die obere Oeffnung des Röhrchens legt, erkennbar sind; sie kann auch gasförmige Producte geben, welche sich an den kalten Theilen des Röhrchens verdichten: diese Producte können ganz anderer Art sein, als die beim Erhitzen im geschlossenen Rohre erhaltenen, weil bei ihrer Bildung der Sauerstoff der Luft mitwirkte (SO_2, As_4O_6).

24. Man prüft die Substanz mit der Phosphorsalzperle im oxydirenden und im reducirenden Feuer und beobachtet dabei, ob sie sich vollständig löst oder in der Perle einen weissen, nicht verglasbaren Rückstand (Kieselskelett) hinterlässt; natürlich darf man auch die Farbe, welche die Perle annimmt, nicht übersehen.

Dieser Versuch kann denjenigen mit der Boraxperle (Nr. 8) unnöthig machen.

Löslichkeitsprobe.

2050. Feste Substanzen müssen auch auf ihre Löslichkeit geprüft werden. Diese Versuche haben in erster Linie den Zweck,

das geeignetste Verfahren zu ermitteln, durch welches die Substanz für die allgemeine Analyse in Lösung überzuführen ist; sie haben jedoch auch noch eine weiter greifende Bedeutung, besonders indem man die durch sie erhaltenen Resultate mit denjenigen anderer Versuche vergleicht. So ist z. B. eine in Wasser lösliche Substanz, in welcher man die Gegenwart von Silber erkennt, frei von Chloriden, Cyaniden, Phosphaten etc., wenn die wässrige Lösung neutral ist; ferner ist eine in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Substanz, in welcher man durch einen späteren Versuch die Anwesenheit von Sulfat erkennt, frei von Baryum und Strontium, und sie ist auch frei von beträchtlichen Mengen von Calcium und Blei, wenn das Sulfat in entsprechender Menge vorhanden ist.

25. Einen kleinen Theil der Substanz (0,05 bis 0,1 gr) behandelt man in einem Reagircylinder mit der 20—25 fachen Gewichtsmenge kalten Wassers; ist nach kurzer Zeit nicht völlige Lösung erfolgt, so erwärmt man; wird auch jetzt nicht vollständige Lösung erreicht, so setzt man die gleiche Menge Wasser wie das erste Mal hinzu, und erwärmt von Neuem.

Man erkennt so, ob die Substanz in Wasser leicht oder schwer, vollständig oder unvollständig löslich ist, oder ob sie unlöslich erscheint. Man beobachtet bei diesem Versuche gleichzeitig, ob sich ihr Aussehen ändert.

Bleibt ein ungelöster Rückstand, so decantirt man einen Theil der Flüssigkeit durch ein kleines Filter, fängt das Filtrat in einem Uhrglase auf und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne: man erfährt so, ob sich Etwas gelöst hat und in welcher ungefähren Menge.

Bevor man zu diesem Abdampfen übergeht, ist es nützlich, mit violettem Lakmus- oder Resazurinpapier zu prüfen, ob die Flüssigkeit sauer, neutral oder alkalisch reagirt (siehe § 2069).

Die im Reagircylinder mit dem in Wasser unlöslichen Rückstande verbliebene Flüssigkeit versetzt man mit einigen Tropfen Salzsäure und erwärmt nach Bedürfniss. Man erkennt durch diesen Versuch, ob die zu analysirende Substanz durch die verdünnte Säure gelöst wird, ob sie dabei unter Aufbrausen ein Gas entwickelt, etc. Man beobachtet, falls sich ein Gas entwickelt, ob dasselbe Kaliumjodidstärke-Papier bläut.

Die Ermittelung der Natur der gasförmigen Producte, welche sich beim Behandeln der zu analysirenden Substanz mit einer nicht oxydirenden Säure (Salzsäure oder Schwefelsäure) entwickeln, ist in Rücksicht auf die Aufsuchung der Metalloid-Verbindungen von Wichtigkeit. Folgende Methode und folgender kleiner Apparat sind vortheilhaft anwendbar.

Der Apparat (Fig. 259) besteht aus zwei Reagircylindern *A* und *C*, welche durch Entwickelungsröhren und das Rohr *B*, von etwa 10 cm Länge und 10 mm Weite, mit einander verbunden sind.

Das Rohr *B* enthält einen Streifen Stärkepapier, auf welchen man

je einen Tropfen einer Lösung von Cadmiumjodid und einer solchen von Jodsäure oder von Kaliumbijodat bez. von einem Gemische von Kaliumjodat und Oxalsäure (Mohr) gesetzt hat.

Der Cylinder *C* enthält etwas klares Kalkwasser. Die Entwickelungsröhren, welche in die Cylinder *A* und *C* eintauchen, sind unten fein ausgezogen.

Man bringt die zu prüfende Substanz in *A*, taucht nun den äusseren Schenkel der doppelt gebogenen Röhre, mit welcher dieser Cylinder ausser der Ableitungsröhre versehen ist, in einen dritten Reagircylinder *D* oder in irgend ein anderes Gefäss, welches die Säure, mit welcher man die Substanz behandeln will, enthält, und saugt langsam an dem Kautschukschlauche, welchen der Cylinder *C* trägt. Auf diese Weise lässt man die Säure von *D* auf die Substanz in *A* übertreten. Bald darauf saugt man nochmals langsam und bewirkt dadurch, dass das entwickelte Gas aus *A* durch *B* nach *C* gelangt. Man kann schliesslich *A* gelinde erwärmen, um die Entwickelung des in *A* gelösten Gases zu begünstigen.

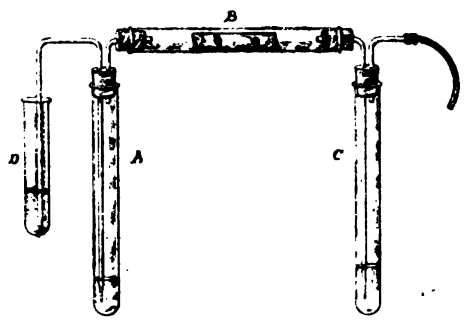


Fig. 259.

Es können verschiedene Erscheinungen auftreten.

Schwefelwasserstoff färbt das Cadmiumjodid gelb und den Tropfen Jodsäure blau, in Folge des Freiwerdens von Jod und der Einwirkung desselben auf die Stärke. Ist Schwefelwasserstoff im Ueberschuss, so verschwindet die blaue Farbe. Chlor, Brom und nitrose Dämpfe färben den Jodidtropfen blau und lassen den anderen unverändert. Schwefeldioxyd wirkt nur auf die Jodsäure und giebt, wenn nicht im Ueberschuss angewandt, Jodstärke, wie Schwefelwasserstoff.

Kohlensäure bewirkt eine Trübung des Kalkwassers — welches die anderen Gase klar lassen —, ohne auf die jodhaltigen Reagentien einzuwirken.

— Es sei bemerkt, dass sich Schwefelwasserstoff nicht gleichzeitig mit Schwefeldioxyd, Chlor, Brom oder nitrosen Dämpfen entwickeln kann.

26. Wenn die bei dem vorigen Versuche angewandten Mengen von Wasser und verdünnter Salzsäure nicht genügen, um die zu analysirende Substanz vollständig aufzulösen, so behandelt man einen frischen Theil derselben mit sehr concentrirter Salzsäure bei mässig erhöhter Temperatur (60—70° C.). Es bietet sich jetzt wieder Gelegenheit, die Einwirkung etwa entstehender gasförmiger Producte auf das ozonoskopische Papier zu beobachten.

Wenn auch die concentrirte Salzsäure die Substanz nicht vollständig

aufzulösen vermag, so setzt man etwas Salpetersäure hinzu, um Königswasser[1]) zu bilden, und erwärmt von Neuem.

Hat die Substanz unter dem Einflusse der concentrirten Säure ihr Aussehen verändert, ohne vollständig gelöst zu werden, so setzt man Wasser hinzu und beobachtet, ob der Rückstand, welcher von in concentrirten Säuren wenig löslichen Verbindungen (wie z. B. $BaCl_2$) herrühren kann, in Lösung geht.

Es ist zu beachten, dass der Zusatz von Wasser gewisse Fällungen hervorrufen kann, sei es durch chemische Wirkung (Bildung von basischen Salzen, wie SbOCl und BiOCl), sei es durch einfache Verdünnung der Säure (AgCl, $PbSO_4$ u. a.)

Auch auf die Farbenveränderungen ist Acht zu geben, welche durch Wärme und Verdünnung (Ferri-, Cobalto-, Cuprisalze) oder durch die chemische Wirkung der Säure (Chromate, Permanganate etc.) entstehen können.

27. Wenn weder Wasser, noch Salzsäure, noch Königswasser die zu analysirende Substanz vollständig zu lösen vermögen, so lässt man auf eine neue Portion derselben Salpetersäure mittlerer Concentration, zuerst in der Kälte, dann in der Wärme, einwirken; man prüft, wenn jetzt wieder ein unlöslicher Rückstand bleibt, ob dieser aus Nitraten besteht: diese würden auf Zusatz von Wasser in Lösung gehen.

— Wenn durch das eine oder das andere der angewandten Lösungsmittel eine vollständige Lösung erreicht wird, so behandelt man einen angemessenen Theil der zu analysirenden Substanz mit demjenigen Lösungsmittel und unter denjenigen Bedingungen, welche die besten Resultate lieferten, und unterwirft diese Lösung Versuchen auf nassem Wege.

— Wenn Wasser und Säuren nur eine theilweise Lösung bewirken, so ist weiter zu überlegen, ob eine mehr oder weniger beträchtliche Menge der Substanz mit dem am günstigsten wirkenden Lösungsmittel zu behandeln ist, um einerseits auf nassem Wege den gelösten Theil, andererseits auf trockenem Wege den ungelösten Theil zu untersuchen; in diesem Falle sammelt man den letzteren auf einem Filter, wäscht ihn gut aus und trocknet ihn in einem Luftbade.

— Gewinnt man den Eindruck, dass die zu analysirende Substanz von Wasser und von Säuren gar nicht oder nur so wenig angegriffen wird, dass die Berücksichtigung der geringen Löslichkeit nicht vortheilhaft erscheint, so beschränkt man die Vorversuche auf die oben angegebenen Versuche auf trockenem Wege.

[1]) Anfänger pflegen geneigt zu sein, das Königswasser als das energischste Lösungsmittel in allen Fällen zu betrachten. Die Anwendung dieses Reagens, sowie von concentrirter Salpetersäure, hat nur dann einen Zweck, wenn die Substanz oxydationsfähig ist, d. h. der Einwirkung von Sauerstoff oder von Chlor zugänglich ist (Metalle, Sulfide, Arsenide, Mercuro- oder Cupro-Verbindungen etc.). In allen anderen Fällen giebt der Angriff schwer löslicher Substanzen durch rauchende Salzsäure oder durch Salpetersäure mittlerer Concentration (1,2 bis 1,3 spec. G.) viel bessere Resultate.

Aufsuchung der Metalle in einer alkalischen Flüssigkeit.

2051. Je nach den Resultaten, welche die Vorversuche, namentlich die unter Nr. 20 und 21 bezeichneten, gegeben haben, setzt man zu einem geeigneten Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit Salzsäure oder Salpetersäure im Ueberschuss, so dass man eine saure Flüssigkeit erhält[1]).

Ist diese klar, also frei von einem unlöslichen Niederschlage, so wendet man eine der für die Analyse saurer Flüssigkeiten beschriebenen Methoden an (§§ 1342—1358).

Wenn dagegen die Säuren einen im Ueberschusse des Reagens unlöslichen Niederschlag hervorgerufen haben, so sondert man diesen durch Filtration ab. Man erhält so einerseits eine saure Flüssigkeit, das Filtrat, welches man nach einer der angegebenen Methoden untersucht, andererseits den in den Säuren unlöslichen Rückstand, einen festen Körper, welchen man, nach Auswaschen und Trocknen, den weiter unten beschriebenen besonderen Versuchen unterwirft.

Es ist gut, oder selbst nothwendig, durch einige Vorversuche die Natur des unlöslichen Rückstandes ungefähr zu bestimmen, um das beste Mittel zu seiner Aufschliessung anwenden zu können. Die wichtigsten dieser Vorversuche sind folgende:

Versuch an der Phosphorsalzperle, um Kieselsäure zu finden.

Versuch auf Kohle oder einem mit Soda getränkten Holzstäbchen, um Silberverbindungen zu finden.

Die Silberverbindungen, deren eigenartiges Aussehen schon charakteristisch ist, können auch durch ihre Schmelzbarkeit und ihre Löslichkeit in Kaliumcyanid identificirt werden; das Silber kann aus der Cyanidlösung durch Schwefelwasserstoff oder durch ein Alkalisulfid als Silbersulfid gefällt werden.

Im vorliegenden Falle kann der Rückstand auch Bleisulfat sein; man erkennt dieses Salz an seiner Löslichkeit in ammoniakalischem Ammoniumtartrat und daran, dass es schwarz wird, wenn man es mit Ammoniumsulfid befeuchtet. Auch kann man es einer Behandlung nach dem Bunsen'schen Verfahren unterwerfen.

---

[1]) Wenn die Vorversuche die Gegenwart von Sulfosalzen oder von Alkalisulfiden in der Lösung haben erkennen lassen, so ist zu bemerken, dass diese, wenn nicht Cyanide vorhanden sind, frei von Metallen der Gruppen des Silbers, des Cadmiums (Quecksilber ausgenommen) und des Eisens (Chrom und Aluminium ausgenommen) sind. Selbst in Gegenwart von Cyaniden können manche von diesen Metallen, namentlich Silber, Blei und Cadmium nicht gleichzeitig mit Sulfosalzen oder Alkalisulfiden vorhanden sein. In diesem Falle thut man gut, die ursprüngliche Lösung nicht mit einem oxydirenden Lösungsmittel zu behandeln; man säuert vielmehr mässig mit Salzsäure an, sammelt den entstandenen Niederschlag und prüft ihn nach einer der in § 1226 ff. beschriebenen Methoden, stets die Möglichkeit der Anwesenheit von Mercurisulfid berücksichtigend.

Aufsuchung der Metalle in einer festen Substanz.

2052. Die Vorversuche (§ 2050, Nr. 25 ff.) haben uns Aufschluss gegeben, ob die zu analysirende Substanz in Wasser oder in Säuren löslich ist, oder ob sie der Einwirkung dieser Reagentien mehr oder weniger vollständig widersteht.

Im ersteren Falle bietet die Analyse keine neuen Besonderheiten; man behandelt eine angemessene Menge der Substanz (0,5 bis 2 gr, je nach der, bekannten oder vermutheten, Einfachheit oder Complicirtheit ihrer Zusammensetzung) mit demjenigen Lösungsmittel, welches man als am günstigsten wirkend erkannt hat, und wendet auf die Lösung, welche sauer, neutral oder alkalisch sein kann, wenn man Wasser als Lösungsmittel benutzt hatte, während sie im anderen Falle sauer sein wird, die früher (§§ 1342—1358) beschriebenen Methoden an.

Ist die zu analysirende Substanz in Wasser und in den üblichen Säuren unlöslich, so muss man auf sie die unten beschriebenen Lösungsverfahren anwenden, indem man sich für die Wahl des Verfahrens die Ergebnisse der Vorversuche zu Nutzen macht.

Wenn endlich die Substanz theilweise löslich ist, so kann man so verfahren, als wäre sie ganz unlöslich, oder man kann sie auch zuerst mit den üblichen Lösungsmitteln behandeln, den unlöslichen Theil durch Filtration absondern und dann einerseits diesen, nachdem er ausgewaschen und getrocknet ist, andererseits die Lösung analysiren.

Gewöhnlich giebt man der letzteren Behandlungsweise den Vorzug, wenigstens wenn der lösliche Antheil der Substanz beträchtlich ist. Sie bietet den Vortheil, dass man eine complicirte Analyse durch zwei oder drei einfachere ersetzen kann. Nur muss man sich hüten, aus der Thatsache, dass man gewisse Stoffe in der wässrigen Lösung oder im ungelösten Rückstande findet, den Schluss zu ziehen, dass diese Stoffe in gleicher Weise schon in dem ursprünglichen Stoffe vertheilt waren; denn das Wasser kann auf gewisse Substanzen nicht allein chemisch einwirken, sondern es kann auch Reactionen zwischen den verschiedenen, ursprünglich in festem Zustande gemischten Stoffen herbeiführen. Behandelt man z. B. neutrales Mercuronitrat oder Wismuthnitrat mit viel Wasser, so entsteht ein basisches, in Wasser unlösliches Nitrat; eine Mischung von Kaliumchromat, Baryumchlorid und Natriumsulfat, alles lösliche Salze, kann in trockenem Zustande existiren, aber bei Berührung mit Wasser vollziehen sich, nachdem sich zuerst von jedem einzelnen Bestandtheil Etwas gelöst hat, vielerlei Reactionen, welche sich mit den Mengen der verschiedenen Salze ändern können und deren Resultat die Bildung von Baryumsulfat, einer in Säuren unlöslichen Verbindung, und von Baryumchromat, welches in Säuren löslich, in Wasser aber unlöslich ist, sein kann.

Nachdem wir dieses vorausgeschickt haben, können wir die Ausführung der Methode beschreiben.

2053. Die fein zerriebene Probe wird in einem Becherglase oder in einer Kochflasche mit der 30- bis 50fachen Gewichtsmenge Wasser übergossen; man erhitzt dann zum Kochen, lässt das Ungelöste kurze Zeit sich absetzen und giesst die klare oder trübe Flüssigkeit, welche über dem Rückstande steht, durch ein Filter. Den Rückstand behandelt man zum zweiten Male in gleicher Weise mit etwas weniger Wasser und spült ihn auf das Filter. Beide Filtrate vereinigt man in einem Gefäss und stellt sie für weitere Versuche bei Seite; den Rückstand wäscht man vollständig mit Wasser aus.

Dies vollständige Auswaschen ist unumgänglich nöthig, wenn man aus der Methode alle Vortheile ziehen will, welche sie bieten kann.

Das in Wasser Ungelöste wird entweder sogleich oder nach dem Trocknen vom Filter entfernt und mit der Säure behandelt, welche man nach den Ergebnissen der Vorversuche für die geeignetste erachtet[1]). Ist die Einwirkung des Lösungsmittels beendet, so sammelt man den unlöslichen Rückstand auf einem Filter und wäscht ihn anfangs mit angesäuertem, später mit reinem Wasser aus; um die Lösung nicht unnöthig zu verdünnen, fängt man die ersten Theile des Filtrats und die Waschwässer getrennt auf.

Der unlösliche Rückstand wird ebenfalls vollständig ausgewaschen und dann getrocknet.

2054. Man kann also bis jetzt erhalten haben:

1. Eine Flüssigkeit, welche sauer, neutral oder alkalisch sein kann und den durch Wasser aus der zu analysirenden Substanz ausziehbaren Theil enthält.

2. Eine saure Flüssigkeit, welche den in Wasser unlöslichen, aber in Säuren löslichen Theil der zu analysirenden Substanz enthält.

3. Einen festen Rückstand, aus den in Wasser und in den üblichen Säuren unlöslichen Substanzen bestehend.

Dieser Rückstand muss weiteren Vorversuchen unterworfen werden, um seine Natur kennen zu lernen; es ist das durchaus erforderlich für die Wahl des Aufschliessungsverfahrens und, wenn man ein Aufschliessen durch Alkalicarbonate für nöthig erkennt, auch für die Entscheidung, ob diese Operation in einem Platingefässe vorgenommen werden darf.

Die am weitesten verbreiteten unlöslichen oder schwer löslichen Substanzen sind Quarz, Silicate, Sulfate des Baryums, Strontiums, Calciums und Bleis und die Halogenverbindungen des Silbers. Wir haben oben (§ 2051) gesehen, wie man die meisten dieser Stoffe erkennen kann.

Die Sulfate entdeckt man durch einen Versuch mit Alkalicarbonat im Reductionsfeuer (Schwefelleber), welcher durch Prüfung der

[1]) Bis hierher kann die Methode offenbar auch auf solche Substanzen Anwendung finden, welche nach dem Behandeln mit Wasser nur einen in Säuren vollständig löslichen Rückstand hinterlassen.

Flammenfärbung nach Bunsen (Baryum, Strontium, Calcium) ergänzt wird (siehe §§ 169 ff.).

Den bereits genannten Stoffen kann man noch einige Oxyde (Stannioxyd, Chromioxyd, Chromite, Titaneisen, Aluminiumoxyd) und Kohlenstoff hinzufügen; auch einige complexe natürliche Sulfide und Schwefel sind nur schwierig vollständig in Lösung zu bringen. Farbe, Glanz, ein Versuch im offenen Rohre oder mit der Borax- oder Phosphorsalzperle werden im Allgemeinen leicht erkennen lassen, mit welchen von diesen Stoffen man zu thun hat.

Aufsuchung der Metalle in einer Legirung.

2055. Unter den festen Substanzen, welche dem Analytiker zur Prüfung vorkommen, bilden die Legirungen eine ganz besonders interessante und wichtige Classe, deren Besprechung für sich, nach dem Vorgang von H. Rose und anderen Meistern der Analyse, wohl berechtigt ist.

Unter Legirungen verstehen wir sowohl Legirungen im eigentlichen Sinne, welche mehrere Metalle in grösseren Mengen enthalten, als auch die unreinen Metalle, in welchen ein Element vor den übrigen vorherrscht.

Die Legirungen zeichnen sich durch Metallglanz, gewöhnlich in Verbindung mit einer gewissen Dehnbarkeit, aus; man kann sie, ausser mit gewissen Sulfiden, kaum verwechseln. Diese erkennt man ohne Schwierigkeit an ihrem Verhalten im offenen Rohre (§ 1612, Nr. 6) und an der Bildung von Schwefelleber (das. Nr. 9); im Allgemeinen sind sie zerreiblich.

Weil wir das Arsen als Metall betrachtet haben, reihen wir auch die Arsenide in die Kategorie der Legirungen, obwohl sie durch ihre physikalischen Eigenschaften den Sulfiden näher stehen. Alles, was wir über die Legirungen sagen werden, ist auf die Arsenide anwendbar.

Ausser dem Magnesium, welches man bisweilen (neuerdings öfters als Aluminium-Magnesium [„Magnalium"] und Kupfer-Magnesium) in Legirungen findet, begegnet man in diesen nur Metallen der Gruppen des Arsens, Silbers, Cadmiums und Eisens.

Quecksilber kann selbstverständlich in Legirungen, welche bei hoher Temperatur geschmolzen worden sind, nicht vorkommen. Enthält eine Legirung Quecksilber (namentlich in grösseren Mengen), so hat sie den Namen „Amalgam". Ein Amalgam kann bei gewöhnlicher Temperatur weich, halbflüssig oder selbst flüssig sein; beim Erhitzen im geschlossenen Rohre giebt es Quecksilber ab.

Die Legirungen, welche grössere Mengen von Eisen enthalten, pflegen mehr oder weniger magnetisch zu sein. Wie wir wissen, besitzt auch das Nickel diese Eigenschaft, wenn auch in geringerem Grade.

Die Legirungen, welche Kupfer enthalten, haben bisweilen eine an dieses Metall erinnernde Farbe (Bronze, Messing).

Bevor man zur Analyse übergeht, muss man die Probe, besonders

falls die Legirung in Säuren nicht sehr leicht löslich ist, entweder im Mörser zerkleinern, wenn sie zerreiblich ist, oder sie feilen; ist das Product zu weich, als dass man in dieser Weise das gewünschte Ziel erreichen könnte, so begnügt man sich damit, es durch Schlagen oder Walzen auszuplatten.

Die Vorversuche haben sich zunächst in erster Linie auf die Löslichkeit in Säuren zu beziehen.

Da Zinn, Cadmium, Magnesium und die Metalle der Gruppe des Eisens die einzigen unter den in Rede stehenden Metallen sind, welche in Salzsäure löslich sind, so lösen sich auch fast nur die aus ihnen allein hergestellten Legirungen völlig in dieser Säure[1]).

Mässig verdünnte und warme Salpetersäure greift alle Metalle, ausser Gold und Platin, an; sie löst die übrigen Metalle auf, ausgenommen Zinn und Antimon, welche sie in unlösliche Hydroxyde überführt; diese letzteren reissen leicht merkliche Mengen anderer Metalle mit sich und können Arsen[2]) ganz zurückhalten. In Gegenwart von Weinsäure löst sich das Antimon vollständig. Platin, mit einer verhältnissmässig grossen Menge von Silber und vielleicht auch von anderen Metallen legirt, ist in Salpetersäure löslich; umgekehrt kann aber ein hoher Gehalt an Gold oder an Platin die Auflösung der mit einem dieser beiden legirten Metalle hindern.

Königswasser löst alle Metalle, deren Chloride löslich sind; es entziehen sich daher der Auflösung durch dieses Säuregemisch das Silber und bis zu einem gewissen Grade das Blei; jedoch werden auch diese Metalle angegriffen und in Chloride umgewandelt. Quecksilber wird als Mercurichlorid gelöst. Ist der Silbergehalt einer Legirung sehr gross und ist die Legirung nicht sehr fein zerkleinert, so bildet sich an der Oberfläche Silberchlorid, welches unzersetzte Theile der Legirung umhüllen und sie vor weiterem Angriffe durch das Säuregemisch schützen kann. Andererseits kann, wenn der Silbergehalt sehr klein ist, dieses Metall in Lösung gehen, da sein Chlorid in concentrirten Säuren und in manchen Salzlösungen, namentlich in Goldchlorid, löslich ist.

Ein Versuch im geschlossenen Rohre kann über die Schmelzbarkeit einer Legirung Aufschluss geben; eine leicht schmelzbare Legirung enthält nothwendig ein oder mehrere Metalle, welche selbst leicht schmelzbar sind; es ist aber bekannt, dass eine Legirung leichter schmelzbar sein kann, als jedes einzelne Metall für sich (Legirungen von Wood, Darcet etc.).

Durch denselben Versuch lässt sich auch, wie wir oben gesehen haben, das Quecksilber auffinden.

---

[1]) Ein aus Blei, Zinn und Quecksilber bestehendes Amalgam löste sich unter alleiniger Zurücklassung von Quecksilber. (De Koninck: nicht veröffentlichte Beobachtung.)

[2]) Sie halten auch Phosphor zurück; an dieser Stelle besprechen wir aber nur Metalle. Ueber Metalloide, welche in Legirungen vorkommen, siehe § 2100.

Wenn man stark erhitzt, so können bei diesem Versuche auch Arsen und Cadmium verflüchtigt werden. Man kann sie leicht durch das Aussehen der wieder condensirten Metalle und mittels Jod unterscheiden.

Ein Versuch auf Kohle giebt gewöhnlich sehr nützliche Fingerzeige über die Natur der vorhandenen Metalle (s. Tabelle Bd. I, S. 184); nachdem man die Legirung für sich oder mit einer geringen Menge eines Flussmittels erhitzt hat, kann man sie mit einem Gemische von Schwefel und Kaliumjodid nach Angabe von von Kobell prüfen (s. § 928, Nr. 16 und § 948, Nr. 20). Diese Versuche, an welche man, besonders bei zerreibbaren Legirungen, einen Versuch im offenen Rohre anschliessen kann, lassen namentlich die Gegenwart von Arsen erkennen.

Nachdem man die Legirung mit Salpetersäure behandelt und einen etwa verbliebenen unlöslichen Rückstand abfiltrirt hat, prüft man nach dem Bunsen'schen Verfahren (s. Tabelle Bd. I, S. 184) einerseits diesen Rückstand, andererseits das Product, welches durch Abdampfen des salpetersauren Filtrates erhalten wird.

In diesem Rückstande kann man, wenn man genügende Uebung besitzt, Zinn durch die Kupferperle auffinden (s. § 896, Nr. 18 und § 1132, Nr. 20).

Kupfer, Nickel, Cobalt, Eisen und Mangan erkennt man in der salpetersauren Lösung leicht entweder auf nassem oder auf trockenem Wege. Die Farbe der Flüssigkeit und ein Versuch mit Ammoniak können wichtige Fingerzeige geben. Mangan, Nickel und Cobalt geben mit Alkalihydraten Niederschläge, welche auf Zusatz von Bromwasser schwarz werden; Wismuthhydroxyd wird durch Stannochlorid und Alkalihydrat schwarz (vergl. § 928, Nr. 13).

2056. Systematische Analyse. Nach einer Methode löst man die Legirung in Königswasser, sucht Silber und Blei in einem etwa verbliebenen Rückstande und analysirt dann die Lösung nach den gewöhnlichen Methoden, welche einerseits nach Maassgabe der durch die Vorversuche erhaltenen Resultate, andererseits durch Abwesenheit der Alkalimetalle und der Metalle der Baryumgruppe vereinfacht werden können.

— Im Allgemeinen verdient folgende Art zu arbeiten den Vorzug:

Die gut zerkleinerte Legirung wird, zuerst in der Kälte, dann, nach Bedürfniss, in der Wärme, mit Salpetersäure behandelt, bis sie vollständig zerlegt erscheint.

Ein Rückstand kann die Metalle der Arsengruppe enthalten, und zwar Gold und Platin als Metalle, Zinn, Antimon und Arsen als Hydroxyde. Er kann, wie wir oben gesehen haben, geringe Mengen anderer Metalle mitgerissen haben.

Man sammelt diesen Rückstand auf einem Filter, wäscht ihn vollständig aus und behandelt ihn mit rauchender Salzsäure; nach einiger Zeit der Einwirkung setzt man ziemlich viel Wasser zu, wenn nicht

die Säure allein schon die Hydroxyde gelöst hat; jetzt kann immer noch ein Rückstand von Gold und Platin bleiben, dagegen sind Zinn, Antimon und Arsen in Lösung gegangen und werden in dieser Lösung aufgesucht.

Das salpetersaure Filtrat wird mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzt und bis zum Austreiben der Salpetersäure abgedampft; beim Aufnehmen mit wenig Wasser bleibt Bleisulfat als Rückstand.

Das schwefelsaure Filtrat wird mit etwas Salzsäure versetzt: Silber wird durch dieselbe aufgefunden und entfernt.

Die Aufsuchung der übrigen Metalle (Magnesium, die Metalle der Eisengruppe, Cadmium, Kupfer, Wismuth und Quecksilber, möglicherweise auch Arsen und Platin) in dem letzten Filtrate geschieht nach den bekannten Methoden, welche man jedoch wiederum, je nach den Resultaten der Vorversuche, vereinfachen kann.

— Wir führen schliesslich noch die Methode der schwefelnden Schmelzung an, welche besonders gut auf solche Legirungen angewandt wird, welche eine erhebliche Menge von Metallen der Arsengruppe enthalten. Die Methode besteht darin, dass man die möglichst fein zerkleinerte Legirung in einem Porzellantiegel mit einem schwefelndem Flusse schmilzt (siehe § 2061). Beim Aufnehmen der geschmolzenen Masse in Wasser erhält man eine Flüssigkeit, in welcher man die Metalle der Arsengruppe aufzusuchen hat, und einen Rückstand, welcher die übrigen Metalle als Sulfide (Blei, Kupfer, Eisen etc.) oder als Oxyde (Chrom, Aluminium, Magnesium) enthält.

Verfahren, um in Wasser und in den üblichen Säuren unlösliche Substanzen in Lösung überzuführen.

Aufschliessen durch Alkalicarbonate[1]).

2057. Die sehr fein gepulverte Substanz wird im Platintiegel, wie bei der Analyse der Silicate angegeben ist (§ 1925), geschmolzen.

Das Verfahren ist besonders auf Siliciumverbindungen und auf unlösliche Sulfate anwendbar; der einzige Unterschied in der Behandlung dieser beiden Arten von Verbindungen besteht darin, dass bei den Sulfaten die geschmolzene Masse in reinem Wasser aufgenommen wird, während man sie bei den Silicaten direct mit verdünnter Salzsäure behandeln kann.

Bei den Silicaten erhält man, nach der bekannten weiteren Behandlung, einerseits die Kieselsäure als unlöslichen Rückstand, andererseits eine saure Lösung, welche die Metalle enthält.

Bei den Sulfaten liefert die Behandlung mit Wasser ein Filtrat, welches Alkalisulfat sowie den Ueberschuss des Schmelzmittels enthält,

[1]) Dieses so wichtige Verfahren verdanken wir dem bedeutenden schwedischen Chemiker Tobern Bergman (1735—1784).

und einen aus Carbonaten (Ba, Sr, Ca) oder Oxyd (Pb) bestehenden Rückstand, welcher sich nach vollständigem Auswaschen leicht in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löst.

Auch Silbersalze lassen sich durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten zerlegen; in diesem Falle muss man aber einen Porzellantiegel anwenden. Man schmilzt bei möglichst niedriger Temperatur. Die Producte sind einerseits reducirtes Silber, andererseits die Halogenverbindungen der Alkalimetalle (siehe auch § 1441).

Enthalten die durch Alkalicarbonate aufzuschliessenden Substanzen Sulfide oder andere oxydirbare Stoffe, so muss man dem Flussmittel eine gewisse Menge Kalium-Nitrat oder -Chlorat oder -Perchlorat, je nach der Menge der zu oxydirenden Substanz (höchstens $^1/_6$), zusetzen. Eine sonstige Abänderung des Verfahrens ist nicht nöthig.

— In Ermangelung eines Platintiegels, dessen Preis ziemlich hoch ist und welcher sich in unerfahrenen Händen leicht abnutzt, kann man bei gewöhnlichen qualitativen Versuchen auch Tiegel aus reinem Nickel verwenden. Solche Tiegel dürfen natürlich nicht mit sauren Flüssigkeiten in Berührung kommen; man muss also bei ihrer Benutzung die Schmelze ausschliesslich durch Wasser entfernen. Auch muss man ein unnöthig hohes Erhitzen vermeiden, weil das Metall mit der Zeit brüchig wird[1].

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass das Aufschliessen durch Alkalicarbonate nicht anwendbar ist, wenn Alkalimetalle selbst aufgesucht werden sollen. In diesem Falle muss man zu einem der folgenden Verfahren, d. h. zu einer Aufschliessung durch alkalische Erden oder durch Metalloxyde oder (auf nassem Wege) durch Flusssäure, die Zuflucht nehmen.

Aufschliessen durch Oxyde des Calciums, des Baryums, des Bleis oder durch basisches Wismuthnitrat oder Borsäure[2].

2058. Diese Verfahren werden ausschliesslich angewandt, um Silicate, in welchen Kalium oder Natrium aufgesucht werden sollen, durch Säuren angreifbar zu machen. Sie sind bereits früher beschrieben worden (§§ 1926—1929).

Am besten eignet sich das basische Wismuthnitrat zur Anwendung.

Aufschliessen durch Flusssäure.

2059. Auch dieses Verfahren, welches man in der Regel nur zur Aufsuchung der Alkalimetalle, unter Umständen aber auch zur Auf-

---

[1]) De Koninck hat diese Erfahrung in seinem Laboratorium gemacht, als er einen Nickeltiegel absichtlich ohne jede weitere Vorsicht anwenden liess. Die Erfahrung muss noch bestätigen, ob sich Nickelgefässe stets so verhalten, oder ob im angeführten Fall ein nicht erkannter besonderer Umstand mitwirkte.

[2]) H. Davy: *Phil. Trans.* **1805** und *Ann. de ch.* **60** (1806), 294; P. Jannasch und O. Heidenreich: *Z. anorg. Ch.* **12** (1896), 208; P. Jannasch: ebend. 223.

suchung des Titans anwendet, ist in seinen Varianten bereits beschrieben (§§ 1953—1957).

Oxydirende Schmelzung.

2060. Manche Chromverbindungen, besonders das geglühte Chromoxyd und das in der Natur vorkommende Mineral „Chromeisenstein" (Chromit), sind in Säuren fast unlöslich. Man macht sie löslich, indem man das Chrom auf trockenem Wege in Chromat überführt (siehe § 549).

Auch auf Sulfide, speciell die natürlichen Sulfosalze (Fahlerz, Bournonit etc.), welche Metalle der Arsengruppe enthalten, ist die oxydirende Schmelzung anwendbar (siehe § 1644).

Schwefelnde Schmelzung.

2061. Man versteht unter dieser Bezeichnung ein Aufschliessen, welches ausschliesslich auf Substanzen, welche Zinn, Antimon oder Arsen enthalten, angewandt wird und welches bezweckt, diese Elemente in wasserlösliche Sulfosalze überzuführen (siehe § 1238).

Um dieses Resultat zu erhalten, muss man die Substanz mit einem Flussmittel schmelzen, welches ein Alkalisulfid und Schwefel im Ueberschuss enthält, oder welches, was auf dasselbe hinauskommt, fähig ist, diese Stoffe unter dem Einflusse der Hitze zu liefern.

Die Eigenschaften der Sulfide des Kaliums und Natriums machen diese Verbindungen zu einer directen Anwendung nicht geeignet; man ersetzt sie vielmehr durch ein Gemisch gleicher Theile von vollkommen trockenem Alkalicarbonat und von Schwefel, oder durch gut getrocknetes Natriumhyposulfit[1]).

Die Schmelzung muss in einem Porzellantiegel[2]) mit aufgelegtem Deckel geschehen. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten in Wasser aufgenommen, welches die Sulfosalze der Metalle der Arsengruppe löst und als Rückstand die in Alkalisulfiden unlöslichen Metallsulfide hinterlässt. Beide trennt man durch Filtration.

Enthält die der schwefelnden Schmelzung unterworfene Substanz Eisen, so ist das Filtrat in der Regel intensiv grün gefärbt in Folge kleiner, in Lösung gegangener Mengen von Eisensulfid (§ 569, Nr. 4). Man fällt diese, indem man der Flüssigkeit Ammoniumchlorid im Ueberschuss zusetzt, wodurch die fixen Alkalisulfide in Ammoniumsulfid, in welchem das Eisensulfid viel weniger löslich ist, übergeführt werden; nach längerem Absitzen in mässiger Wärme erhält man vollständige Fällung des Eisens, was man daran erkennt, dass die Lösung rein gelb wird.

---

[1]) A. Fröhde: *Pogg. Ann.* **119** (1863), 317.

[2]) Die Alkalisulfide greifen Porzellan bei der hier nöthigen, verhältnissmässig niedrigen Temperatur nicht an.

Aufschliessen durch Kaliumbisulfat.

2062. Manche in Säuren schwer oder gar nicht löslichen Oxyde (z. B. Chromeisenstein) können durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat in Sulfate übergeführt werden. Ebenso werden Titansäure und Titanate durch diese Behandlung löslich gemacht (siehe § 562, Nr. 3).

Die zu analysirende, sehr fein zerriebene Substanz wird mit der zehn- bis zwölffachen Gewichtsmenge des angegebenen Reagens gemischt; die Mischung wird in einen Platintiegel gebracht und zum Schmelzen erhitzt, bis saure Dämpfe zu entweichen beginnen. In diesem Zustande erhält man die Schmelze während längerer oder kürzerer Zeit, je nachdem die Substanz der Einwirkung des Reagens zugänglich ist; dann lässt man erkalten und löst das Product, nachdem man es möglichst vollkommen aus dem Tiegel entfernt hat, in reinem oder mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Sehr zweckmässig ist hier die Anwendung des in § 68 beschriebenen Verfahrens, besonders für titanhaltige Substanzen, deren Schmelze kalte Behandlung erfordert.

Aufschliessen durch gasförmiges Chlor.

2063. Dieses Verfahren wird angewandt, um Sulfide, Phosphide, Arsenide etc., welche der Einwirkung von Salpetersäure oder von Königswasser mehr oder weniger widerstehen, in Lösung überzuführen. Es würde wohl häufiger benutzt werden, wenn nicht Umständlichkeiten und Gefahr mit dem öfteren Arbeiten mit Chlor in einem Laboratorium, welches dafür nicht besonders eingerichtet ist, verbunden wären.

Um nach dem Verfahren zu arbeiten, bringt man die zu analysirende Substanz in eine Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glase (Fig. 260), deren eines, gerades Ende mit einem Apparate, welcher trockenes Chlorgas liefert [1]), in Verbindung steht, und deren anderes, in einem rechten Winkel umgebogenes Ende zu einer Vorlage führt, welche Wasser, oder reine oder mit Weinsäure versetzte Salzsäure, oder ein Alkalihydrat enthält. (Diese Anordnung kann auch durch die folgende ersetzt werden: Die Substanz wird auf dem Boden eines Porzellanschiffchens *c* (Fig. 261) ausgebreitet und dieses wird in ein Rohr *a b* geschoben, dessen enger ausgezogenes und im Winkel gebogenes Ende mit einer Vorlage *d* in Verbindung steht.)

Fig. 260.

Ist der Apparat zusammengestellt und hat man sich überzeugt, dass er tadellos schliesst, so lässt man Chlor eintreten, zuerst bei ge-

[1]) Die praktischste Anordnung für die Bereitung von Chlor besteht in einem Kipp'schen Apparate, welcher mit Braunsteinstücken oder Chlorkalkwürfeln und Salzsäure beschickt und in ein Wasserbad eingesetzt ist. Die gewöhnlichen, aus dickem Glase construirten Apparate eignen sich für diesen Gebrauch nicht, weil sie unfehlbar springen. Siehe De Koninck: *Z. anal. Ch.* **17** (1878), 181, und Dittmar: *Quantitative chemical Analysis* (Glasgow 1887), S. 137.

wöhnlicher Temperatur, bis sich der Apparat mit dem Gase gefüllt hat; dann erwärmt man allmählich auf 300—370°, selten höher. Schwefelchlorid und die leicht flüchtigen Metallchloride werden in die Vorlage getrieben, während die schwerer flüchtigen Chloride in der Kugel oder in

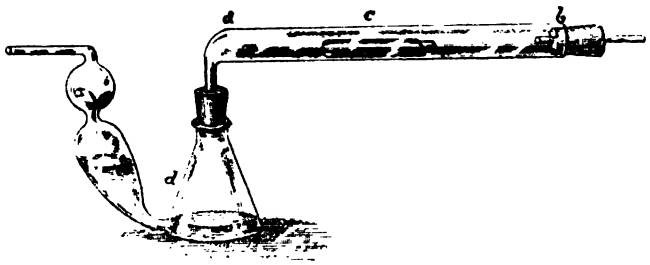


Fig. 261.

dem Schiffchen zurückbleiben; man löst sie (AgCl ausgenommen) in heissem Wasser und vereinigt diese Lösung mit derjenigen in der Vorlage, wenn man nicht etwa aus der Trennung der Chloride in zwei Gruppen Nutzen ziehen will.

Unter 360° (Siedepunkt des Quecksilbers) sind die Chloride folgender Elemente flüchtig:

Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, Antimon, Zinn, Quecksilber, Vanadium, Molybdän, Wolfram, Titan, Phosphor, Bor und Silicium.

Die Chloride des

Bleis, Kupfers, Silbers, Mangans, Nickels und Cobalts

sind verhältnissmässig feuerbeständig[1]).

Die Chloride des

Eisens und Zinks

können bei dunkler Rothgluth vollständig verflüchtigt werden.

Bismuthichlorid wird bei 360—370° vollständig vom Chlorstrome mitgenommen[2]) (s. die Anwendung auf die Scheidung der verschiedenen Metalle).

Aufschliessen durch dampfförmiges Brom[3]).

2064. Das Verfahren hat mit dem vorigen grosse Aehnlichkeit, ist aber in so fern leichter anwendbar, als bei ihm ein besonderer Apparat zum Entwickeln des als Aufschliessungsmittel dienenden Reagens, in diesem Falle Bromdampf, nicht erforderlich ist.

Als Träger des Broms wendet man sog. Bromstangen (nach Frank) an. Die Masse der Stangen besteht aus Kieselguhr, welche mit

[1]) Rammelsberg: *Leitf. f. d. quant. chem. Analyse*, 4. Aufl. (1886), S. 98.
[2]) A. Vogel: *Z. anal. Ch.* **13** (1874), 61.
[3]) Alb. Brand: *Z. anal. Ch.* **26** (1887), 222.

Gips zusammengefrittet ist; durch Eintauchen in flüssiges Brom werden dieselben mit Brom getränkt.

Der ganze Apparat hat mit dem in Fig. 261 abgebildeten Aehnlichkeit. Man schiebt die in einem Porzellanschiffchen befindliche Substanz in das Rohr bis nahe an die rechtwinklige Umbiegung, welche zur Vorlage führt, beschickt den übrigen Theil des Rohres mit einer Anzahl Bromstangen und schliesst das weite, offene Ende des Rohres mit einem Stopfen. Durch leichtes Erwärmen wird Brom aus den Bromstangen verdampft; erhitzt man nun auch die zu analysirende Substanz, so wird diese durch die Bromdämpfe in analoger Weise wie durch Chlorgas zersetzt.

Aufsuchung der freien Metalloide, der Säuren, der Anhydride und der verschiedenen Arten von Salzen [1].

Einleitung.

2065. Es können für uns hier nur diejenigen freien Metalloide in Betracht kommen, welche an sich von genügender Wichtigkeit sind und ferner entweder in festem Zustande (Jod, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff), oder in wesentlicher Menge in Wasser gelöst (Chlor, Brom, Jod) vorkommen können.

Was die verschiedenen Arten von Salzen betrifft, so werden wir nur diejenigen berücksichtigen, deren Eigenschaften im vorliegenden Werke beschrieben sind.

Mit den Salzen stehen naturgemäss in Beziehung die entsprechenden Säuren, welche, im Grunde genommen, Wasserstoff-Salze sind, und deren Anhydride.

Für die Aufsuchung der Metalloide und der Arten der Salze besitzen wir kein methodisches Verfahren, keinen regelmässigen systematischen Gang, wie für die Aufsuchung der Metalle. Die mehr oder weniger einfachen Verfahren, welche in dieser Hinsicht von verschiedenen Autoren vorgeschlagen sind [2]), können nur annähernde Resultate liefern, oder sie verlassen das allgemeine Problem und fassen nur die Ermittelung der Natur eines isolirten Salzes ins Auge: ein wenig wichtiger Fall, welchen jeder Analytiker mit einiger Erfahrung durch vorläufige Versuche, welche sich auf Aussehen und physikalische Eigenschaften (Farbe, Löslich-

[1]) Die Analytiker, welche, wenigstens *in praxi*, Anhänger der dualistischen Theorie geblieben sind, betrachten die Salze als Verbindungen, welche aus einem Metalloxyd (Basis) und einem Säure-Anhydrid (kurzweg „Säure") bestehen. Sie nennen daher „Aufsuchung der Basen", was wir „Aufsuchung der Metalle" genannt haben, und würden dem gegenwärtigen Capitel die Ueberschrift „Aufsuchung der Säuren" gegeben haben.

[2]) Siehe z. B. R. Abegg und W. Herz: *Z. anorg. Ch.* **23** (1900), 236 u. **25** (1900), 405; W. Fresenius: *Z. anal. Ch.* **39** (1900), 566.

keit etc.) des Productes beziehen, im Allgemeinen schneller und leichter lösen wird, als indem er sich an eine bestimmte Methode bindet.

Es ist hier nicht der Ort, alle Gründe für die angeführte Thatsache zu erörtern; wir wollen jedoch bemerken, dass man für die Metalloide die zu lösende Aufgabe nicht in derselben Weise stellt, wie für die Metalle. Bei diesen forscht man im Princip zunächst danach, welche Metalle überhaupt in der zu analysirenden Substanz enthalten sind, ohne Rücksicht auf die Verbindungsstufe, in welcher sie sich befinden; erst nach dieser ersten Ermittelung untersucht man — wenn man glaubt, darauf Werth legen zu müssen — weiter, ob in der Substanz z. B. Eisen in elementarem Zustande oder als Ferro- oder als Ferriverbindung vorhanden ist. Dieser Gang ist rationell, er führt vom Einfachen zum Verwickelten.

Bei den Metalloiden dagegen sucht man gleich auf einmal sowohl die Anwesenheit eines Elementes als auch seine Verbindungsform zu ermitteln; man sucht z. B. nicht zuerst nur zu erforschen, ob eine Substanz überhaupt Chlor enthält, um erst später festzustellen, ob das Chlor in freiem Zustande oder gebunden, z. B. als Chlorid, Hypochlorit, Chlorat etc., vorhanden ist, sondern man betrachtet vielmehr jede der Gruppen, welchen diese verschiedenen Salzarten angehören, als einen besonderen Bestandtheil, welchen man direct aufsucht.

Innerhalb gewisser Grenzen und mit Ausschluss einiger Gase könnte man die bei den Metallen benutzte Methode wohl auch auf die Metalloide anwenden.

Wir werden weiter unten (§ 2103) ein Verfahren der systematischen Aufsuchung[1]) der Metalloide angeben, welches als Uebungsaufgabe seit einer Reihe von Jahren im Laboratorium des Prof. De Koninck eingeführt ist und in einzelnen Ausnahmefällen vielleicht nützlich sein dürfte. Für die ständige Praxis möchten wir aber die Methode nicht empfehlen, weil ihre Anwendung die Arbeit mehr verwickeln als vereinfachen würde.

2066. Bei der uns beschäftigenden Untersuchung verfährt man wie bei den Vorversuchen (siehe § 2048), d. h. man nimmt planmässig auf einander folgende Versuche vor, wobei man sich für die Wahl des ersten Versuches auf vorläufig erworbene Kenntnisse bezüglich der Substanz, und für die Wahl eines jeden folgenden Versuches auf die durch die vorhergehenden Versuche ermittelten Resultate stützt.

Zu den vorläufig erworbenen Kenntnissen zählen zunächst diejenigen Resultate, welche durch die oben erwähnten Vorversuche sowie bei der Aufsuchung der Metalle, welche stets in erster Linie ausgeführt werden muss, erhalten wurden.

Diese Resultate gestatten immer, von vorn herein auf die Abwesenheit mancher Arten von Salzen oder mancher Metalloide zu schliessen; so ist z. B. die Gegenwart von Mercuroverbindungen mit der Gegen-

[1]) Diese Methode wurde in ihrem Princip zuerst (Januar 1881) von dem verstorbenen Assistenten des Prof. De Koninck, H. Slanghen, angewandt.

wart von freiem Chlor, Brom oder Jod unverträglich; die Gegenwart von Silber in einer Substanz, welche in Säuren löslich ist oder mit Wasser eine neutrale Lösung giebt, schliesst die Anwesenheit von Chloriden aus; Stannosalze und Ferrosalze, wenigstens in saurer Lösung, müssen von Hypochloriten, Chloraten, Chromaten, Stannosalze auch noch von Arsenaten frei sein; Permanganate können nicht neben Ferrosalzen, und ebensowenig neben Sulfiten, Nitriten etc. vorhanden sein; Ferrisalze in saurer Lösung schliessen Jodide, Sulfite und andere reducirend wirkende Stoffe aus.

Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff in elementarem Zustande, Quarz, Carbonate, Phosphate, Sulfide etc. findet man in der Regel bei der Aufsuchung der Metalle und besonders bei den Versuchen auf Löslichkeit.

Auch Metalloide, Salzarten und ganz besonders Säuren können unter bestimmten Bedingungen einander ausschliessen, so dass man aus der Anwesenheit der einen auf die Abwesenheit der anderen schliessen kann. So schliessen Chlor, Brom und Jod in freiem Zustande die Anwesenheit von Sulfiden, Sulfiten etc. aus.

In Gegenwart einer Säure können Jodide oder Ferrocyanide nicht neben Nitriten, Jodide nicht neben Jodaten oder Ferricyaniden, Jodate nicht neben löslichen Sulfiden, und diese nicht neben Sulfiten existiren[1]); Chlor, Brom und Jod in freiem Zustande schliessen Hyposulfite aus, etc. etc.; oder, allgemein ausgedrückt: oxydirende Körper schliessen alle diejenigen Substanzen aus, durch welche sie, unter den gegebenen Umständen, reducirt werden können, und umgekehrt: Reductionsmittel kann man nicht in einem Stoffe finden, durch dessen Bestandtheile sie unter den gegebenen Umständen oxydirt werden können.

Alles das ist freilich so klar, dass man uns bei diesen Erörterungen unnöthige Weitschweifigkeit vorwerfen könnte; dennoch glaubten wir sie nicht vermeiden zu können, weil, nach langen Erfahrungen, Anfänger diese Wahrheiten nur zu oft unberücksichtigt lassen.

Dem Gesagten wollen wir noch hinzufügen, dass sich in der gewöhnlichen Laboratoriumspraxis die Aufsuchung der Metalloide und ihrer Verbindungszustände in den meisten Fällen auf die Aufsuchung einiger Säuren oder einiger Salzarten beschränkt, deren Existenz man nach der Herkunft der zu analysirenden Substanz fast immer voraussetzen kann. Unter diesen Umständen würde eine allgemeine Methode, wenn es eine solche geben würde, weniger schnell zum Ziele führen, als eine directe Aufsuchung jeder in Betracht kommenden Säure in einer besonderen Probe.

Was wir in der Einleitung zu den Vorversuchen für die Aufsuchung der Metalle gesagt haben (§ 2046), findet auch auf die Aufsuchung der metalloidischen Bestandtheile Anwendung; es ist nicht nöthig, hier noch mals darauf zurückzukommen.

---

[1]) In Wirklichkeit sind es die entsprechenden Säuren, deren Existenz unter diesen Umständen ausgeschlossen ist, z. B. Jodwasserstoff neben salpetriger Säure etc.

Tabelle für die Aufsuchung der Metalloide und Salzarten.

Aufzusuchende Substanz	Bezeichnung der zu analysirenden Substanz						
	A	B	C	D	E	F	G
Chlor, frei							
Brom, „							
Jod, „							
Schwefel, frei							
Phosphor, „							
Kohlenstoff, „							
Chlorid							
Bromid							
Jodid							
Hypochlorit							
Chlorat							
Bromat							
Jodat							
Cyanid							
Ferrocyanid							
Ferricyanid							
Sulfocyanid							
Fluorid							
Schwefelwasserstoff							
Sulfid, löslich							
Polysulfid, löslich							
Sulfid, unlöslich							
Hyposulfit							
Sulfit							
Sulfat							
Nitrit							
Nitrat							
Phosphid							
Phosphat							
Borat							
Silicid							
Quarz							
Silicat							
Silicofluorid							
Carbid							
Carbonat							
Antimoniat							
Arsenit							
Arsenat							
Chromat							
Manganat							
Permanganat							
Oxyd							
Hydrat							
Wasser							

2067. Die Aufsuchung der Metalloide und Salzarten kann man sich erleichtern, indem man sich eine Tabelle nach umstehendem Muster (S. 691) entwirft: in der ersten Spalte finden sich alle aufzusuchenden Substanzen aufgeführt, die anderen (eine für jede zu analysirende Substanz) dienen dazu, die Resultate der Versuche kurz durch irgend eine Bezeichnung anzugeben[1]). Ein Blick auf die Tabelle genügt, um sich in jeder Phase der Analyse Rechenschaft zu geben, ob noch Fragen offen stehen und wie weit die Analyse fortgeschritten ist, und ermöglicht auch, das beste Verfahren zur Erreichung des gewünschten Zieles auszuwählen, ohne eine Vergesslichkeit befürchten zu müssen.

Anwendung allgemeiner Reagentien.

2068. Um die Metalloide und die Säuren oder Salzarten, auf deren Gegenwart oder Abwesenheit man nicht mit Sicherheit aus früheren Ermittelungen schliessen kann, aufzusuchen, muss man, wie wir bereits bemerkten, die zu prüfende Substanz neuen planmässigen Versuchen unterwerfen, wobei man bereits erhaltenen Resultaten stets Rechnung trägt.

Für diese Versuche wird man vorzugsweise zunächst solche Reagentien anwenden, welche man als „allgemeine" bezeichnen kann und durch welche man, da sie Reactionen nur mit einer gewissen grösseren Anzahl von Salzen hervorrufen, sogleich die etwaige Abwesenheit einer ganzen Gruppe von Salzen feststellen und so die zu lösende Aufgabe vereinfachen kann.

Unter diesen „allgemeinen" Reagentien sind folgende die wichtigsten[2]).

2069. Lakmus. Die Prüfung der zu analysirenden Substanz mittels dieses Reagens ist bereits bei den Vorversuchen geschehen (§ 2047, Nr. 3 u. § 2050, Nr. 25).

Die aus dem Resultate dieses Versuches in Hinsicht auf die Aufsuchung der Salzarten zu ziehenden Schlüsse sind wichtig, vorausgesetzt, wohl verstanden, dass die Substanz in Wasser löslich ist. Erhält man keine alkalische Reaction, so ist damit die Abwesenheit von Carbonaten der Alkalimetalle, von Hydraten, Sulfiden und Cyaniden der Alkali- und der Alkalierdmetalle erwiesen; Acidität verbunden mit Geruchlosigkeit schliesst Chlor, Brom und Jod in freiem Zustande, Sulfide und

---

[1]) Man kann etwa folgende Bezeichnungen anwenden: + = Gegenwart festgestellt; ! + = dasselbe in grosser Menge; Sp. = dass. in Spuren; 0 = Abwesenheit festgestellt; ? = zweifelhaft, Richtigstellung erforderlich.

[2]) Die folgenden Besprechungen der Anwendung allgemeiner Reagentien gehen von der Voraussetzung aus, dass die Substanzen, auf welche man sie einwirken lässt, frei von solchen Metallen sind, welche durch ihren Verbindungszustand die Wirkung dieser Reagentien beeinträchtigen könnten; als solche sind z. B. zu bezeichnen Ferri- oder Cupri-Salze für den Versuch mit Jodstärke, Mercuriverbindungen für den Versuch mit Silbernitrat etc. Wir werden später sehen, wie man, entsprechend der Natur der zu analysirenden Substanz, solche Metalle, welche schaden können, entfernt.

Schwefelwasserstoff, Sulfite, Hyposulfite, Nitrite in merklicher Menge, neutrale Carbonate, Silicate etc., aber nicht Kieselsäure aus.

Lakmus, wie die meisten vegetabilischen Farbstoffe, wird durch Chlor und namentlich durch Hypochlorite entfärbt.

2070. Phenolphtaleïn (§ 317) kann, sogar mit Vortheil, an die Stelle des Lakmus treten, um die Alkalinität einer Substanz festzustellen; aber es gestattet keine Unterscheidung zwischen einem neutralen und einem sauren Stoffe.

Man wendet dieses Reagens in der Art an, dass man einen Tropfen einer 2—3procentigen Lösung in schwachem Alkohol entweder zu der durch reines Wasser erhaltenen Lösung oder direct zu der festen, auf einer Unterlage von Porzellan etwas ausgebreiteten Substanz zusetzt und beobachtet, ob eine carminrothe Färbung entsteht oder nicht. In dieser Weise angewandt, ist vielleicht das Phenolphtaleïn noch empfindlicher als das Lakmus.

2071. Man kann auch andere Reagentien der gleichen Art, z. B. Methylorange, anwenden. Der Unterschied der Einwirkung auf verschiedene Indicatoren (siehe über Indicatoren §§ 315—326) kann bisweilen Aufklärung über die Natur der untersuchten Substanz geben; so reagiren z. B. Bicarbonate nicht alkalisch mit Phenolphtaleïn, wohl aber mit Methylorange, während neutrale Alkalicarbonate mit beiden Reagentien alkalisch reagiren.

2072. Concentrirte Schwefelsäure. Lässt man diese Säure auf die ursprüngliche, trockene oder wenigstens feste Substanz, welche man eventuell durch Abdampfen einer Lösung erhalten hat, einwirken, so kann man die Existenz von Derivaten flüchtiger oder gasförmiger Säuren, namentlich von Halogeniden: Chloriden, Bromiden, Jodiden und Fluoriden, feststellen. Die Fluoride sind ganz besonders an der Entwickelung von Fluorwasserstoff, welcher Glas angreift, oder von Siliciumfluorid, wenn die Substanz kieselsäurehaltig ist (§ 1581, Nr. 6), erkennbar; in Gegenwart von Bor bildet sich Borfluorid, und es ist in diesem Falle die Aufsuchung des Fluors schwierig. Nitrite geben direct, Nitrate nach Hinzufügung von Kupferfeilspänen, nitrose Dämpfe; Chlorate liefern Ueberchlorsäure und Chlortetroxyd (Unterchlorsäure)[1]).

Man darf nicht übersehen, dass die verschiedenen Säuren, welche durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf ein Salzgemisch gleichzeitig entstehen können, mit einander in Reaction treten können: ein Gemisch von Chloriden mit Chloraten, Chromaten, Superoxyden etc. giebt Chlor; ein Nitrat, mit Sulfiten oder Jodiden gemischt, kann direct nitrose Dämpfe geben, wie ein Nitrit, etc.

2073. Kaliumbisulfat kann die Schwefelsäure bei solchen An-

[1]) Man beachte die Gefahr, welche das Arbeiten mit beträchtlichen Mengen von Chlorat mit sich bringt (§ 1522, Nr. 3, Fussnote).

wendungen des Reagens, welche gleichzeitig höhere Temperatur erfordern, ersetzen.

2074. Wir haben ferner Reagentien, welche durch Fällung wirken; in erster Linie:

2075. Silbernitrat. Dieses Reagens fällt in säurefreier Lösung Chlor, Brom und Jod in freiem Zustande, ferner alle Salzarten mit alleiniger Ausnahme der Permanganate, Fluoride, Silicofluoride, Chlorate, Perchlorate, Nitrate, Nitrite und Sulfate. Bei den zwei letzten darf jedoch die Lösung nicht zu concentrirt sein.

Liegt eine neutrale oder alkalische, aber kein freies Ammoniak[1]) enthaltende Lösung vor, so führt man den Versuch mit dem Silbersalze in folgender Weise aus[2]): Zunächst giesst man einen Tropfen der Lösung der zu prüfenden Substanz in im Ueberschuss vorhandene Silbernitrat-Lösung; entsteht bei diesem Vorversuche nicht die geringste Trübung[3]) — was nur bei einer neutralen, aber nicht bei einer alkalischen Flüssigkeit möglich ist, da alle alkalischen Stoffe Silbersalze fällen —, so ist man berechtigt, auf die Abwesenheit aller Salzarten, mit Ausnahme der oben ausdrücklich angeführten, zu schliessen. Würde man umgekehrt verfahren, so könnte in Folge der Anwesenheit mancher Salze, von welchen ein Ueberschuss auf Silbersalze lösend wirkt, ein Niederschlag ausbleiben: solche Salze sind die Cyanide, die Sulfite und die Hyposulfite.

Entsteht ein Niederschlag, so giesst man die nicht zu concentrirte (höchstens 5procentige) Lösung des Reagens in kleinen Portionen nach und nach, unter jedesmaligem Umrühren, in einen neuen und ausreichenden Theil der zu analysirenden Flüssigkeit, bis sich der Niederschlag nicht weiter vermehrt. Man merkt sich das Aussehen des Silbersalz-Niederschlages bezw. der auf einander folgenden Niederschläge; denn in einem Gemische verschiedener, durch Silbernitrat fällbarer Salze beginnt die Fällung einiger von ihnen erst, oder bleibt vielmehr erst dann bestehen, wenn die anderen vollständig oder beinahe vollständig gefällt sind, und oft entsteht zu Beginn überhaupt kein Niederschlag. So ruft in einem Gemische von Jodid, Chlorid und Chromat Silbernitrat zunächst einen gelben Niederschlag von Silberjodid hervor; darauf wird der Niederschlag durch Entstehung von Silberchlorid weiss und schliesslich in Folge der Bildung von Silberchromat mehr oder weniger roth.

Das Aufeinanderfolgen verschieden gefärbter Niederschläge lässt sich am besten beobachten, wenn man den Versuch in einem hohen und

---

[1]) Wenn nöthig, entfernt man das Ammoniak durch Abdampfen entweder direct oder nach unvollständiger Neutralisation durch Salpetersäure.

[2]) Man arbeite unter Abschluss gegen Dämpfe von Schwefelwasserstoff und von Ammoniumsulfid, welche beide in der Atmosphäre der analytischen Laboratorien nur zu oft vorhanden sind.

[3]) Siehe H. Trey: *Z. anal. Ch.* **33** (1894), 533.

engen Reagircylinder vornimmt, nach jedem Zusatze des Silbersalzes tüchtig umschüttelt, abwartet, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, und jeden neuen Zusatz des Reagens langsam auf die Oberfläche der geklärten Flüssigkeit gelangen lässt.

Die meisten Silbersalz-Niederschläge sind weiss, das Bromid ist gelblich, das Jodid, Phosphat, Silicat und Arsenit sind mehr oder weniger gelb, das Ferricyanid ist braun, das Sulfid schwarz, das Oxyd graubraun, das Arsenat chocoladenbraun, das Chromat roth und das Manganat dunkelgrün.

Ist der Niederschlag entstanden, so prüft man, ob und in wie weit er in verdünnter Salpetersäure löslich ist; einen in dieser Säure unlöslichen Rückstand prüft man auf seine Löslichkeit in Ammoniak (siehe §§ 2076 u. 2093).

Zu dem Zwecke sammelt man ihn auf einem Filter, wäscht ihn vollständig aus, spült ihn in einen Reagircylinder über und behandelt ihn darin bei gewöhnlicher Temperatur mit in geringem Ueberschusse bemessenem Ammoniak mittlerer Concentration. Nach einer Digestion von einigen Minuten beobachtet man, ob der Niederschlag vollständig verschwunden ist oder nicht, und in letzterem Falle, ob er sich wesentlich verändert hat, besonders hinsichtlich seiner Farbe.

— Ist der Niederschlag in Ammoniak vollständig löslich, so säuert man die ammoniakalische Lösung schwach mit Salpetersäure an und beobachtet, ob durch diese Behandlung wieder ein bleibender Niederschlag entsteht. Ist das der Fall, so bleibt weiter festzustellen, ob die von diesem Niederschlage getrennte saure Flüssigkeit noch Silbersalz enthält. Giesst man einen Tropfen Salzsäure hinzu, so erfährt man wohl sofort, wie es in dieser Beziehung mit der Flüssigkeit steht, man kennt aber nicht die Natur des Salzes. Man kann diesen Versuch mit einem kleinen Theile der Flüssigkeit als Vorversuch ausführen; in jedem Falle macht man aber den Versuch durch Ueberschichtung (siehe § 158, Bd. I, S. 153) mit sehr verdünntem Ammoniak, um an der Berührungszone beider Flüssigkeiten, in Folge der sehr genau sich vollziehenden Neutralisation, die Wiederfällung der gelösten Silbersalze mit ihren Eigenthümlichkeiten, besonders ihren mehr oder weniger charakteristischen Farben, zu erhalten.

— Wenn der ursprüngliche Silbersalz-Niederschlag einen in Ammoniak unlöslichen Rückstand hinterlässt, so filtrirt man und ermittelt dann, ob das ammoniakalische Filtrat Silbersalze enthält. Zu diesem Zwecke schichtet man die ammoniakalische Lösung in einem Reagircylinder über verdünnte Salpetersäure und beobachtet die Berührungsschicht, oder man verdampft einige Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase.

Wenn dieser Versuch ein positives Resultat giebt, d. h. wenn er die Anwesenheit gelöster Silbersalze anzeigt, so säuert man die ganze ammoniakalische Flüssigkeit mit Salpetersäure an und fährt dann wie im vorigen Falle fort.

— Wenn die mit Silbernitrat zu prüfende Flüssigkeit sauer ist, so fügt man ihr direct einige Tropfen des Reagens zu, fährt, wenn ein Niederschlag entsteht, mit dem Zusatz bis zu einem merklichen Ueberschusse fort und filtrirt sodann.

Den ausgewaschenen Niederschlag behandelt man mit Ammoniak, zur Prüfung auf seine gänzliche oder theilweise Löslichkeit.

Andererseits überschichtet man das Filtrat in einem Reagircylinder mit sehr verdünntem Ammoniak; wenn man nicht sofort an der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten einen Niederschlag entstehen sieht, so wartet man, bevor man sich ein Urtheil bildet, einige Minuten, um dem Ammoniak Zeit zu geben, in die Flüssigkeit zu diffundiren, und umgekehrt.

— Mag die ursprüngliche Flüssigkeit sauer oder neutral oder alkalisch gewesen sein, stets behandelt man einen Theil des Filtrates vom ersten Silbersalz-Niederschlage mit schwefliger Säure oder mit Ferrosulfat in Gegenwart einer Säure; ein unter diesen Umständen entstehender weisser Niederschlag würde durch Reduction von Chlorat zu Chlorid veranlasst sein und also ersteres erkennen lassen[1]).

— Wenn die zu analysirende Substanz ein fester, weisser oder schwach gefärbter Körper ist, so kann man, als Vorversuch, eine kleine Menge von ihr mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat behandeln; die löslichen, und selbst manche unlöslichen Salze, z. B. die Phosphate und Arsenate der alkalischen Erden, färben sich in Folge der Bildung der entsprechenden Silbersalze. War die angewandte Menge der Substanz nicht gar zu gering, so kann man bisweilen feststellen, dass Substanzen, welche identisch zu sein scheinen, in Wirklichkeit doch verschieden sind, und man kann auch nach der Farbe der Silberverbindungen, deren Entstehung sie veranlassen, ihre Natur beurtheilen.

Dieses Resultat wird sicherer erreicht, wenn man, statt die Silbernitrat-Lösung zu der zu analysirenden Substanz zu bringen, eine mit dem Reagens befeuchtete Glasplatte mit der Substanz bestreut: legt man die Platte zunächst auf eine schwarze Unterlage, so erkennt man die weissen oder hell gefärbten Niederschläge; ersetzt man dann die schwarze Unterlage durch eine weisse, so kann man die Entstehung deutlich gefärbter Silbersalze beobachten.

— Statt des Silbernitrates kann man auch das Silbersulfat anwenden; man benutzt eine kalt gesättigte Lösung desselben.

2076. Hinsichtlich des Versuches mit Silbersalz kann man die löslichen Metalloide und ihre Salze, einschliesslich der Derivate von Metallsäuren, in vier wohl geschiedene Gruppen theilen, je nachdem sie einen Niederschlag geben oder nicht, und dieser Niederschlag in verdünnter Salpetersäure oder in Ammoniak löslich ist.

[1]) Das Chlorat kann in der zu analysirenden Substanz bereits vorhanden gewesen oder durch die Einwirkung des Silbersalzes auf freies Chlor oder Hypochlorit erst entstanden sein.

1te Gruppe. Es entsteht in genügend verdünnter, keine freie Säure enthaltender Lösung kein Niederschlag: Fluoride, Silicofluoride, Chlorate, Perchlorate, Sulfate, Nitrate, Nitrite, Permanganate.

2te Gruppe. Es entsteht ein in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak löslicher Niederschlag: Hydrate, Cyanate, Hyposulfite, Sulfite[1]), Phosphate, Borate, Silicate, Carbonate, Arsenite, Arsenate, Chromate, Manganate.

3te Gruppe. Es entsteht ein in verdünnter Salpetersäure unlöslicher, aber in Ammoniak löslicher Niederschlag: Chlor, Brom, Jod, Chloride, Bromide, Hypochlorite, Hypobromite, Bromate, Jodate, Cyanide, Ferricyanide, Sulfocyanide.

4te Gruppe. Es entsteht ein in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak unlöslicher Niederschlag: Jod, Jodide, Ferrocyanide, Sulfide.

— Chlor und die Hypochlorite verhalten sich wie ein Gemisch von Chlorid und Chlorat (s. Fussnote auf voriger Seite); Brom und Jod geben gemischte Niederschläge von Bromid und Bromat, Jodid und Jodat. Der durch Jod hervorgerufene Niederschlag ist daher zum Theil in Ammoniak löslich (Jodat), zum Theil darin unlöslich (Jodid); aus diesem Grunde steht Jod in zwei Gruppen. Die Hyposulfite verhalten sich wie ein Gemisch von Sulfid und Sulfat, wenn sie auch zunächst einen unbeständigen Niederschlag von Silberhyposulfit bewirken, und Sulfite geben reducirtes Silber und Schwefelsäure, welche von einer Zersetzung des zuerst entstehenden Silbersulfites herrührt.

2077. Mercuronitrat kann man gelöst leider nicht in neutralem Zustande erhalten (§ 980, Nr. 2); um es aufzulösen, muss man vielmehr mit Salpetersäure stark angesäuertes Wasser benutzen, und diese Säure hindert in vielen Fällen die Benutzung des Reagens. Auch sonst ist es in seiner Anwendbarkeit viel beschränkter als das Silbernitrat.

Mit den einfachen normalen Cyaniden, ausgenommen Mercuricyanid, mit den Nitriten, sowie auch mit den Jodiden im Ueberschuss giebt Mercuronitrat einen Niederschlag von reducirtem Quecksilber; ausser diesen speciellen Reactionen verhält sich das Reagens fast so wie Silbernitrat in Gegenwart einer Säure, nur sind die Niederschläge, welche es bildet, in Säuren weniger leicht löslich als die entsprechenden Silbersalz-Niederschläge; auch verschwinden sie nicht durch Ammoniak. Kurz, das Reagens hat nur geringen allgemeinen Werth.

2078. Bleinitrat oder neutrales Bleiacetat. In neutralen und alkalischen Lösungen bewirken diese beiden Reagentien, welche man fast

[1]) Betreffs der Sulfite und besonders der Hyposulfite handelt es sich um einen unmittelbaren, d. h. durch directe Umsetzung entstandenen Niederschlag und nicht um Silbersulfid oder reducirtes Silber, welche durch Zersetzung dieses Niederschlages entstehen können. Bei diesen Salzen muss man also wohl bemerken, dass sie in saurer oder ammoniakalischer Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt werden.

ohne Unterschied anwenden kann, Fällungen mit fast allen Salzarten. Mit Ausnahme des Sulfides und des Carbonates sind alle diese Niederschläge in Alkalihydraten löslich, die meisten sind auch in Salpetersäure, selbst sehr verdünnter, löslich; einige von ihnen sind in Essigsäure unlöslich (z. B. Phosphat, Chromat). Will man von dieser letzteren Eigenschaft Nutzen ziehen, so wendet man rationeller das Acetat, nicht das Nitrat an.

2079. Baryum-Chlorid oder -Nitrat. Diese Salze sind für uns nächst dem Silbernitrat die wichtigsten Reagentien. Sie geben mit einer grossen Anzahl von Salzarten Niederschläge, wenn die Lösung säurefrei ist; mit Ausnahme des Chromates und des Manganates sind alle diese Niederschläge weiss. Alle, mit alleiniger Ausnahme des Sulfates[1]), sind in Säuren löslich.

Hat man eine säurefreie Lösung zu analysiren, so giesst man in dieselbe Baryum-Chlorid- oder -Nitrat-Lösung, und wenn man eine Fällung erhalten hat, setzt man verdünnte Salzsäure oder verdünnte Salpetersäure hinzu[2]). Ein weisser, amorpher, nicht flockiger und nicht gelatinöser Rückstand ist Baryumsulfat.

Hat die Behandlung mit der Säure eine Entwickelung von Kohlensäure (Anwesenheit von Alkalicarbonat) bewirkt, so verjagt man dieses Gas durch Kochen. Die von einem etwaigen Sulfatrückstande getrennte Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt. Ein entstehender Niederschlag zeigt die Gegenwart von Phosphat etc. an[3]). Sulfit wird ebenfalls durch diese Behandlung entfernt; man erkennt es an der Entwickelung von schwefliger Säure.

Will man die Baryumreagentien aut eine saure Lösung einwirken lassen, so beobachtet man zunächst, ob sich, in Gegenwart der Säure, ein Niederschlag (Sulfat) bildet; ist das der Fall, so setzt man das Reagens im Ueberschuss hinzu, filtrirt, giebt zur Flüssigkeit verdünntes Ammoniak und beobachtet, ob jetzt durch die Neutralisation eine Trübung entsteht (Jodat, Fluorid, Phosphat, Arsenat etc.) (siehe § 2093).

2080. Ferrichlorid[4]) reagirt in verschiedener Weise mit Salzen: durch Fällung (Sulfide, Ferrocyanide, Phosphate), durch Färbung (Sulfocyanide, Sulfite und Hyposulfite 1^te^ Phase) oder durch Oxydation (Jodide, Sulfite und Hyposulfite 2^te^ Phase, Sulfide).

---

[1]) Baryumjodat ist in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich.

[2]) Man darf nicht vergessen, dass diese Säuren, in starker Concentration angewandt, die Abscheidung eines Niederschlages von Baryumchlorid oder von Baryumnitrat bewirken können.

[3]) Vorausgesetzt, wohl verstanden, dass man nur mit Salzen von Alkalimetallen oder wenigstens durch Ammoniak nicht fällbaren Metallhydraten zu thun hat (siehe Fussnote zu § 2068).

[4]) Man wendet eine Lösung an, welche möglichst keine Spur einer freien Säure noch eines basischen Salzes enthält; am besten bereitet man die Lösung durch Auflösen von wasserfreiem (sublimirtem) Ferrichlorid in Wasser.

Bei den Reactionen der beiden ersten Kategorien darf die Lösung keine freie Säure enthalten, ausser bei den Ferrocyaniden und den Sulfocyaniden, bei welchen die freie Säure nicht schadet; bei den Oxydationsreactionen, d. h. bei denjenigen, durch welche das Ferrichlorid in eine Ferroverbindung übergeführt wird, ist hingegen freie Säure meistens erforderlich und in keinem Falle schädlich.

Der Versuch mit Ferrichlorid wird einfach so ausgeführt, dass man das Reagens nach und nach in die, gleichgültig wie beschaffene, Lösung der zu analysirenden Substanz giesst; man beobachtet die auftretenden Erscheinungen.

Ist die ursprüngliche Lösung nicht sauer, so setzt man nach und nach verdünnte Salzsäure hinzu, bis ein weiterer Zusatz das Aussehen des Gemisches nicht ändert, und berücksichtigt die möglicherweise auftretenden Erscheinungen. Dann giesst man in die angesäuerte Flüssigkeit einen oder zwei Tropfen einer frisch bereiteten, von Ferrocyanid ganz freien[1]) Lösung von Kaliumferricyanid. Statt nach einander Ferrichlorid und Ferricyanid anzuwenden, um sich zu überzeugen, dass die dem Versuche unterworfene Lösung keine die Ferrisalze reducirenden Substanzen enthält, kann man auch, wenn es sich nur hierum handelt, direct eine gemischte Lösung anwenden[2]).

Es ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass Ferrichlorid in Verbindung mit Ferrosulfat zur Erkennung der normalen Cyanide dienen kann (§ 1548, Nr. 11).

2081. Eine andere Kategorie von allgemeinen Reagentien umfasst diejenigen, welche dazu dienen sollen, festzustellen, ob die der Analyse unterworfenen Substanzen oxydirbar, d. h. Reductionsmittel sind, wie z. B. die Sulfite, oder ob die Substanzen reducirbar, d. h. Oxydationsmittel sind, wie z. B. die Chlorate, oder endlich ob die Substanzen in dieser Hinsicht indifferent sind, wie z. B. die Fluoride, Sulfate und Silicate.

2082. Das Ferri-Ferricyanid gehört zu der Gruppe von Reagentien, durch welche man Reductionsmittel erkennen kann (siehe § 2093). Es ist sogar das beste dieser Gruppe, weil es leicht zu bereiten ist, durch Färbung wirkt und ein Ueberschuss ein Erkennen der Reaction nicht stört; andere Reagentien werden dagegen durch Reductionsmittel entfärbt, und unter diesen Umständen bietet die Auffindung einer sehr kleinen Menge eines Reductionsmittels Schwierigkeiten.

Die anderen Reagentien dieser Gruppe sind das Kaliumpermanganat, die Jodstärke und das Mohr'sche Papier.

2083. Kaliumpermanganat wird mehr oder weniger leicht reducirt, je nachdem man es in Gegenwart eines Alkalihydrates oder einer Säure einwirken lässt; auch Concentration und Temperatur der

[1]) Siehe Fussnote zu § 569, Nr. 15 (Bd. I, S. 444). Von der Abwesenheit von Ferrocyanid überzeugt man sich durch einen Versuch mit Ferrichlorid.

[2]) Siehe Fussnote zu § 1132, Nr. 12 (Bd. II, S. 144).

Lösung, welcher man es zusetzt, sind von Einfluss. Chloride sind z. B. in Abwesenheit einer freien Säure ohne Einwirkung auf das Reagens und in Gegenwart freier Schwefelsäure reduciren sie das Permanganat nur bei einer Temperatur, welche um so höher sein muss, je verdünnter die Lösung ist.

Im Allgemeinen lässt man das Permanganat auf verdünnte, kalte und durch Schwefelsäure deutlich angesäuerte Lösungen reagiren.

Um durch Permanganat eine Spur eines Reductionsmittels nachzuweisen, verfährt man vergleichend: man bringt in zwei gleiche Reagircylinder gleiche Mengen von Wasser, welche mit Schwefelsäure stark angesäuert und durch gleich grosse Spuren von Permanganat rosa gefärbt sind, und giesst dann in den einen Cylinder die Lösung der zu untersuchenden Substanz und in den anderen ein gleiches Volumen Wasser; man kann dann leicht sehen, ob die zu analysirende Substanz eine Reduction bewirkt.

2084. Jodstärke (Jodwasser und Stärkelösung) wird in Gegenwart einer Säure von den meisten Salzen, welche Permanganat reduciren, entfärbt; die Bromide, Jodide, Ferrocyanide und Nitrite und ebenso die Arsenite thun es aber nicht, wenigstens nicht unter diesen Bedingungen. In Gegenwart von Natriumbicarbonat wirkt die Jodstärke energischer. Ferner wird die Jodstärke auch durch sehr energisch wirkende Oxydationsmittel entfärbt, ganz besonders von Chlor und Brom in Gegenwart von Wasser, welche das Jod in Jodsäure verwandeln.

Nöthigenfalls verfährt man auch hier vergleichend, wie bei Benutzung von Permanganat. Erwärmung darf nicht stattfinden.

2085. Das Mohr'sche Papier[1]), welchem wir diesen Namen gegeben haben, um eine weitschweifige Umschreibung zu vermeiden, ist Papier, welches mit Kaliumjodat, Oxalsäure und Stärkelösung imprägnirt ist. Die von Mohr angegebene Mischung von Jodat und Oxalsäure wird vortheilhaft durch Kaliumbijodat ersetzt.

Unter dem Einfluss eines jeden Reductionsmittels wird ein Theil des Jodates zu Jodid reducirt; dann reagiren Jodwasserstoff und Jodsäure auf einander und das hieraus resultirende Jod giebt mit der Stärke eine intensive Blaufärbung:

$$6\,KH(JO_3)_2 - 15\,O = 6\,KJO_3 + 3\,H_2O + 3\,J_2.$$

Um einen Versuch mit dem Mohr'schen Papiere auszuführen, genügt es, auf ein Stück desselben einen Tropfen der zu prüfenden Lösung zu geben. Bei Prüfung eines Gases wendet man das Papier befeuchtet an.

Ebenso wie das Ferri-Ferricyanid hat das Mohr'sche Papier vor den beiden anderen Reagentien den Vorzug, dass die Reaction auf einer Färbung beruht; ein Ueberschuss des Reagens schadet in diesem Falle nicht.

---

[1]) F. Mohr: *Z. anal. Ch.* **12** (1873), 368.

2086. Das Permanganat, das Ferri-Ferricyanid, die Jodstärke und das Mohr'sche Papier, welche wir soeben als Reagentien zum Nachweise der Reductionsfähigkeit gewisser Säuren bezeichnet haben, wirken nicht gleichmässig energisch. Alle Reductionsmittel, welche das Ferri-Ferricyanid reduciren, wirken auch auf das Permanganat; aber einige Salzarten, welche Ferrisalze nicht reduciren, namentlich Bromide und Nitrite, entfärben es. Eine von metallischen Reductionsmitteln freie Mineralsubstanz, welche Permanganat entfärbt, aber mit Ferri-Ferricyanid keine blaue Färbung giebt, muss also mindestens ein Salz dieser Kategorie enthalten (siehe Fussnote 4 zu § 2093). Manche Verbindungen, welche z. B. Permanganat reduciren, sind auf Jodstärke ohne Wirkung; solche Verbindungen sind die Jodide, Bromide, Ferrocyanide, Nitrite.

2087. Mehrere Reagentien lassen die Gegenwart von oxydirenden Stoffen erkennen; wir wollen von ihnen anführen: die Jodidstärkelösung, das Diphenylaminsulfat und die Indigolösung.

2088. Die Jodidstärkelösung, ein Gemisch von Stärkelösung und von jodatfreiem Jodid[1]), wird in Lösung oder, einfacher, in Form eines Reagenzpapieres (ozonoskopisches Papier) angewandt.

Die Jodidstärke wird blau gefärbt von Chlor, Brom und Jod in freiem Zustande, ebenso von Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure); in Gegenwart von etwas Säure wird sie von den Hypochloriten, Hypobromiten, Bromaten, Jodaten, Ferricyaniden, Nitriten, Arsenaten, Antimoniaten, Chromaten, Manganaten und Permanganaten gefärbt.

Die Chlorate wirken auf Jodidstärke nur, wenn man die Lösung der zu prüfenden Substanz vorher mit etwas Salzsäure erwärmt hat.

Hat man eine neutrale oder alkalische Lösung zu analysiren, so prüft man sie zuerst so, wie sie ist; dann säuert man sie durch Schwefelsäure an; erhält man unter diesen Bedingungen keine sichtbare Reaction, so prüft man von Neuem nach Zusatz einer Spur von schwefliger Säure oder, wenn diese nicht zur Hand ist, einer Spur von Alkalisulfit oder auch Hyposulfit.

Den Versuch führt man entweder in der Weise aus, dass man einen Tropfen der Flüssigkeit auf das Reagenzpapier giebt, oder indem man in einem Reagircylinder die Lösung und das flüssige Reagens über einander schichtet; man umgeht so die Uebelstände, welche die Gegenwart eines Ueberschusses des wirkenden Stoffes, z. B. Chlor, bei dem Versuche veranlassen kann.

Bei Gasen muss man, wie immer, das Reagens in Form von Papier, welches mit destillirtem Wasser befeuchtet ist, anwenden.

---

[1]) Cadmium- oder Zink-Jodid sind dem leichter veränderlichen und nicht immer ganz rein zu erhaltenden Kaliumjodid vorzuziehen. Man muss einen Ueberschuss von Jodid vermeiden; das Reagens (Lösung oder Papier) muss eine schöne blaue Farbe annehmen, wenn man es mit einer Spur von Chlor, Brom oder nitrosem Gase behandelt.

2089. Diphenylaminsulfat in schwach verdünnter, reiner Schwefelsäure gelöst (1 : 10 000 der Säure, mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt) ist ein ganz ausserordentlich scharfes[1]) Reagens für alle oxydirenden Verbindungen, von Ferrisalzen und Ferricyaniden an bis zu Chlor, Brom, Nitriten, Nitraten, Hypochloriten, Chloraten und anderen Sauerstoffsalzen der Halogene, ebenso auch auf Superoxyde und Metallsäuren[2]).

Man wendet es am besten durch Ueberschichtung an: man bringt 1 oder 2 cc des Reagens auf den Boden eines Reagircylinders und lässt dann auf die Oberfläche vorsichtig die zu prüfende Lösung fliessen; die Contactzone nimmt schnell eine indigoblaue Farbe an, wenn nur die geringsten Spuren einer oxydirenden Substanz vorhanden sind.

2090. Indigo oder vielmehr **Indigotinsulfosäure,** auch Indigosulfat genannt, wird von Chlor, Brom und den Hypochloriten schnell entfärbt; die Nitrite und Nitrate entfärben es beim Erwärmen in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure; dasselbe gilt von allen Verbindungen, welche bei Einwirkung der letzteren Säure Chlor entwickeln (Chlorate, Chromate, Permanganate).

Die Chlorate entfärben Indigo schon in der Kälte, wenn man etwas schweflige Säure zusetzt (§ 1522, Nr. 3). Wie bei anderen gefärbten Reagentien muss man vergleichend verfahren (§ 2083), wenn man sehr kleine Mengen wirksamer Stoffe auffinden will.

2091. Die drei soeben von uns als zum Nachweis der Oxydationsfähigkeit mancher Substanzen geeignet angeführten Reagentien äussern nicht gleiche Energie; einige Säuren oder Salze reagiren nur mit dem einen, nicht aber mit den anderen. So zersetzt Salpetersäure unter den Versuchs-Bedingungen nicht die Jodwasserstoffsäure und färbt also nicht Jodidstärke; sie reagirt mehr oder weniger schwierig mit Indigo; aber sie wird mit grosser Schärfe durch Diphenylamin aufgefunden. Fast dasselbe gilt von den Chloraten.

2092. Die **Versuche auf trockenem Wege,** welche wichtig genug sind, um auch bei Gelegenheit der allgemeinen Aufsuchung der Metalloidverbindungen in Erinnerung gebracht zu werden, sind sehr gering an Zahl. In dem Abschnitte über Vorversuche war bereits die Rede von ihnen. Wir erinnern an die allgemeine Aufsuchung des Schwefels durch Herbeiführung der Bildung von Schwefelleber (§ 1594, Nr. 11) und an die der Siliciumverbindungen durch Phosphorsalz (§ 1917, Nr. 6);

---

[1]) Im Handel erhält man schwer eine Schwefelsäure, welche sich mit Diphenylamin nicht im Geringsten färbt; aber die schwache Färbung, welche die als „rein" verkaufte Säure giebt, stört die übliche Benutzung des Reagens nicht.

Zum Ueberflusse kann man auch die käufliche Säure durch andauerndes Kochen reinigen, nachdem man sie auf einen Gehalt von 60 % (sp. G. 1,5; etwa 10 Vol. reine Säure und 12 Vol. Wasser) verdünnt hat.

[2]) C. Laar: *B.* **15** (1882), 2086.

man kann ihnen noch die Aufsuchung der Phosphate durch Magnesium (§ 1828, Nr. 13) anreihen.

2093. Die nachstehende Tabelle, welche die Metalloide und die verschiedenen Metalloidverbindungen, die in Wasser löslich sind, nach der Wirkung ihrer Lösungen auf Ferri-Ferricyanid, Jodidstärke, Silbernitrat und Baryumsalze gruppirt, macht die Ermittelung der Natur einer einfachen Substanz, hinsichtlich der in ihr enthaltenen Metalloide bez. Säuregruppen, leicht und soll als eine Unterstützung bei der Analyse complicirter Stoffe dienen. Um sie noch brauchbarer zu machen, haben wir hinter jeder Substanz einige ihrer besonders charakteristischen Eigen schaften in Kürze angegeben.

REDUCIRENDE STOFFE,

Ferri-Ferricyanid färbend.

I. Fällbar durch $AgNO_3$ in neutraler Lösung.

A. Fällbar durch $BaCl_2$ in neutraler oder ammoniakalischer Lösung.

1. Sulfit	Säuren entwickeln SO_2; rothe Färbung durch Natriumnitroprussid, Zinksulfat und Kaliumferrocyanid.
2. Hyposulfit[1]) . . .	Säuren entwickeln SO_2 und fällen Schwefel; violette Färbung mit Fe_2Cl_6 in neutraler Lösung.

B. Nicht fällbar durch $BaCl_2$.

3. Jodid	Der Silberniederschlag ist gelb, unlöslich in NH_3; Chlor und salpetrige Säure machen Jod frei.
4. Ferrocyanid[2]) . .	Blauer Niederschlag durch Ferrichlorid allein; braunvioletter Niederschlag durch Cuprisalze.
5. Sulfid	Der Silberniederschlag ist schwarz, unlöslich in NH_3; violette Färbung durch Natriumnitroprussid.
6. Polysulfid	Dieselben Eigenschaften wie die vorigen, normalen Sulfide; ihre Lösung ist gelb oder braun; Fällung von Schwefel durch Säuren.
7. Hyposulfit[1]) . . .	Siehe Nr. 2.
8. Nitrit[3])	Giebt mit Säuren röthliche Dämpfe; bläut ozonoskopisches Papier; Griess'sche Reaction.

II. Nicht fällbar durch $AgNO_3$.

A. Fällbar durch $BaCl_2$ in neutraler oder ammoniakalischer Lösung.

Es giebt keine in diese Kategorie einzureihenden Salze.

---

[1]) Durch $BaCl_2$ nur in concentrirter Lösung Fällung.

[2]) Ferri-Ferricyanid wird durch Ferrocyanid blau gefärbt, wie alle Ferrisalze, ohne dass Reduction eintritt; das Ferrocyanid ist daher in Wirklichkeit in Bezug auf das hier angewandte Reagens kein Reductionsmittel.

B. Nicht fällbar durch $BaCl_2$.

9. Nitrit[3]	Siehe Nr. 8.

INDIFFERENTE STOFFE,

weder Ferri-Ferricyanid noch Jodidstärke färbend.

I. Fällbar durch $AgNO_3$ in neutraler Lösung.

A. Fällbar durch $BaCl_2$ in neutraler oder ammoniakalischer Lösung.

10. Arsenit*[4][5] . . .	Sofortiger gelber Niederschlag durch H_2S; rother Niederschlag von Cu_2O durch $CuSO_4$ und einen Ueberschuss eines Alkalihydrates.
11. Phosphat	Gelber Niederschlag durch Molybdänlösung; weisser krystallinischer Niederschlag durch Magnesiummixtur.
12. Borat[5]	Mit Turner's Reagens erhitzt, färbt es die Flamme grün; die mit Salzsäure angesäuerte Lösung färbt Curcumapapier roth.
13. Silicat	Giebt mit Säuren gelatinöse, mehr oder weniger lösliche Kieselsäure; mit Ammoniumchlorid flockiger, weisser Niederschlag.
14. Carbonat	Bewirkt mit Säuren Aufbrausen; neutral wird es durch $CaCl_2$ gefällt, sauer (Bicarbonat) wird es in der Kälte durch $CaCl_2$ nicht gefällt.

B. Nicht fällbar durch $BaCl_2$.

15. Arsenit*[5]	Siehe Nr. 10.
16. Hydrat	Der Silberniederschlag ist grau; brauner Niederschlag durch das Reagens von Dobbin-De Koninck; auf Zusatz von $BaCl_2$ Fällung durch CO_2.
17. Chlorid	Silberniederschlag weiss, löslich in $AmHCO_3$; mit CrO_3 und H_2SO_4 erhitzt, bildet es Chromylchlorid.
18. Bromid*	Silberniederschlag gelblich, unlöslich in $AmHCO_3$; giebt mit Chlorwasser Brom, welches in Chloroform löslich ist.
19. Cyanid*	Mit wasserfreiem $Na_2S_2O_3$ in geschlossener Röhre behandelt, giebt es Sulfocyanid; ein Ferro-Ferrisalz + KOH, dann HCl, geben Berliner Blau.
20. Sulfocyanid* . . .	Blutrothe Färbung mit Ferrisalzen in saurer Lösung; weisser Niederschlag mit $CuSO_4 + SO_2$.
21. Borat[5]	Siehe Nr. 12.

[3]) Die Färbung durch Ferricyanid ist wenig intensiv; sie erscheint unregelmässig und rührt nicht von einer Reduction, sondern von einer mehr oder weniger tiefgreifenden Zersetzung des Reagens her.

Die Nitrite werden durch $AgNO_3$ nur in kalter und concentrirter Lösung gefällt.

[4]) Die mit * bezeichneten Stoffe sind, obwohl unter die Gruppe der indifferenten oder selbst oxydirenden Stoffe eingereiht, gegenüber dem Permanganate in saurer Lösung Reductionsmittel.

[5]) Die Arsenite und Borate werden durch $BaCl_2$ nicht regelmässig gefällt.

II. Nicht fällbar durch $AgNO_3$.

A. Fällbar durch $BaCl_2$ in neutraler oder ammoniakalischer Lösung[6]).

22. Fluorid	Giebt mit H_2SO_4 behandelt HFl, welcher Glas angreift; mit $H_2SO_4 + SiO_2$ entsteht $SiFl_4$, ein Gas, welches mit NH_4OH Kieselsäure abscheidet.
23. Sulfat	Der Baryumniederschlag ist in Säuren, selbst in ziemlich concentrirten, unlöslich; im Reductionsfeuer mit Na_2CO_3 erhält man Schwefelleber.
24. Silicofluorid[7]) . .	Giebt mit NH_4OH gelatinöse Kieselsäure; wird durch Kaliumsalze gefällt.

B. Nicht fällbar durch $BaCl_2$.

25. Nitrat	Giebt, mit Aluminium + KOH behandelt, NH_3; mit $FeSO_4$ in Gegenwart von H_2SO_4 entsteht braunschwarze Färbung. Griess'sches Reagens ist ohne Einwirkung.

OXYDIRENDE STOFFE,

die Jodidstärke färbend.

I. Fällbar durch $AgNO_3$ in neutraler Lösung.

A. Fällbar durch $BaCl_2$ in neutraler oder ammoniakalischer Lösung.

26. Chromat	Gelbe Lösung; Reaction neutral.	Silberniederschlag roth; Baryumniederschlag blassgelb; mit $HCl + H_2O_2$ intensiv blaue Färbung, welche sich zugesetztem Aether mittheilt.
27. Dichromat	Orangefarbene Lösung; Reaction sauer.	
28. Manganat	Intensiv grüne Lösung, deren Farbe durch Säuren in Roth übergeht, in Folge der Bildung von Permanganat.	
29. Antimoniat . . .	Mit H_2S in Gegenwart einer Säure, besonders Weinsäure, orangerother Niederschlag; Bunsen'scher Versuch.	
30. Arsenat	Silberniederschlag chocoladebraun; durch Molybdänflüssigkeit beim Erwärmen gelber Niederschlag; durch Magnesiummixtur weisser krystallinischer Niederschlag.	
31. Jodat	Giebt bei Einwirkung irgend eines sauren Reductionsmittels, in kleiner Menge angewandt, Jod.	

B. Nicht fällbar durch $BaCl_2$.

32. Freies Chlor . .	Charakteristischer Geruch; Farbe gelblichgrün; entfärbt sofort Indigo.

---

[6]) Die zu dieser Kategorie gehörenden Verbindungen werden auch in schwach saurer Lösung von Baryumchlorid gefällt.

[7]) Die Lösung von Silicofluoriden darf nicht ammoniakalisch gemacht werden, da Ammoniak diese Salze, welche sauer reagiren, zersetzt.

33. Freies Brom . .	Charakteristischer Geruch; Farbe braunroth; wird der wässerigen Lösung durch Chloroform, welches durch Brom gelb oder braun gefärbt wird, entzogen.
34. Freies Jod*[s]) . .	Charakteristischer Geruch; Lösung, je nach Concentration, gelb bis braunroth; das Jod wird ihr durch Chloroform, unter Rosa- oder Violettfärbung desselben, entzogen; giebt mit Stärke eine blaue Färbung.
35. Hypochlorit . . .	Charakteristischer Geruch; giebt mit Blei- und Mangano-Lösungen braunschwarze Niederschläge von Superoxyd.
36. Hypobromit . . .	Giebt bei Einwirkung von Säuren Brom; verhält sich im Allgemeinen wie Hypochlorit.
37. Bromat	Giebt bei Einwirkung jeder in kleiner Menge angewandten sauren reducirenden Substanz Brom; entfärbt Indigo.
38. Ferricyanid . . .	Lösung intensiv grünlichgelb; wird durch Ferrosalze blau gefällt; Silberniederschlag braun, in NH_3 löslich.

II. Nicht fällbar durch $AgNO_3$.

A. Fällbar durch $BaCl_2$ in neutraler oder ammoniakalischer Lösung.

Es giebt keine in diese Kategorie einzureihenden Salze.

B. Nicht fällbar durch $BaCl_2$.

39. Permanganat . .	Lösung hat intensiv rothviolette Farbe, die unter dem Einflusse eines Alkalihydrates und eines schwachen Reductionsmittels in Grün übergeht; durch jede saure reducirende Substanz verschwindet die Farbe.
40. Chlorat	Die mit einem Silbersalze versetzte Lösung giebt auf Zusatz von SO_2 Silberchlorid; entfärbt Indigo auf Zusatz von wenig SO_2.
41. Nitrit*	Siehe Nr. 9.

Verfahren beim Aufsuchen der Metalloide.

2094. Die beim Aufsuchen der Metalloide anzuwendenden Verfahren wechseln mehr oder weniger mit der Natur und den physikalischen Eigenschaften der zu analysirenden Substanz.

Wir übergehen die Analyse von Gasgemischen (siehe § 2046 am Schlusse) und befassen uns nur mit flüssigen und festen Substanzen.

Eine flüssige Substanz (im Allgemeinen eine wässrige Lösung) kann Lakmus gegenüber neutral, sauer oder alkalisch sein.

Neutralität, Acidität oder Alkalität bilden wichtige Eigenschaften, da sie die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Verbindungen anzeigen

[s]) Jod färbt die Stärkelösung, ohne auf das gleichzeitig vorhandene Jodid zu wirken; in Bezug auf das angewandte Reagens ist es also kein eigentliches Oxydationsmittel.

und die Wahl der anzuwendenden Verfahren beeinflussen. Es ist daher angebracht, jeden dieser Fälle für sich zu betrachten.

Ist die zu prüfende Substanz fest, so sind — in Bezug auf ihre Wasserlöslichkeit — folgende Fälle zu unterscheiden:

1. sie ist vollständig und leicht in kaltem Wasser löslich[1]) (das Lösungsmittel in der 50- bis 100fachen Gewichtsmenge der Substanz angewandt);
2. sie ist theilweise in Wasser löslich;
3. sie ist in Wasser unlöslich.

Im ersten Falle bewirkt man die Lösung vollständig, worauf man hinsichtlich der Analyse wie mit einer flüssigen Substanz zu verfahren hat.

Im zweiten Falle behandelt man die Substanz mit kaltem Wasser und wäscht den Rückstand vollständig aus; man erhält so eine Lösung (flüssige Substanz) und einen Rückstand (unlösliche Substanz).

Den dritten Fall werden wir für sich behandeln.

Nach dem Gesagten haben wir also vier Kategorien von Stoffen zu betrachten:

1. gegen Lakmus neutrale Flüssigkeiten,
2. „ „ saure „ ,
3. „ „ alkalische „ ,
4. feste, in Wasser unlösliche Substanzen.

Alle anderen Fälle lassen sich, wie wir soeben gesehen haben, durch eine einfache Behandlung mit Wasser auf die vorstehenden zurückführen.

Lösung oder in Wasser lösliche Substanz, gegen Lakmus neutral.

2095. In Wasser ganz lösliche Substanzen, oder Lösungen, welche neutral, d. h. auf Lakmus ohne Einwirkung sind, sind frei von Chlor, Brom und Jod in freiem Zustande (welche ausserdem schon bei den Vorversuchen hätten erkannt werden müssen); sie sind auch frei von Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff in elementarem Zustande, überhaupt frei von jedem unlöslichen Bestandtheile.

Eine solche Substanz kann auch keine Hypochlorite und Hypobromite, einfachen Cyanide (ausgenommen Mercuricyanid), Sulfide, Phosphate und Arsenate (ausgenommen die zweimetallischen Phosphate und Arsenate[2]) der Alkalimetalle), ferner keine Carbonate, Silicate, Hydrate, Oxyde und Manganate enthalten. Sie enthält auch keine Silicofluoride, da diese saure Reaction besitzen.

Die gestellte Aufgabe ist also, wie man sieht, sehr vereinfacht.

---

[1]) Eine Behandlung mit heissem Wasser könnte die Natur der vorhandenen Salze ändern; namentlich könnten Hypochlorite in Chlorate und Chloride umgewandelt werden.

[2]) Die Arsenate und die anderen Derivate von Metallsäuren und auch manche Phosphate werden oft bereits beim Aufsuchen der Metalle erkannt worden sein.

Die Kenntniss der Metalle, welche in der Substanz enthalten sind, bringt eine weitere Vereinfachung mit sich, wenigstens wenn andere als Alkalimetalle zugegen sind (siehe § 2066).

Ein Versuch mit Silbernitrat (§ 2075) wird gewöhnlich der erste sein, zu welchem man greift; gut ausgeführt, wird er sehr wichtige Fingerzeige geben.

Ruft dieses Reagens keinen Niederschlag hervor, so kann die Substanz nur Fluorid, Chlorat, Sulfat, Nitrit[1]) oder Nitrat enthalten.

Ein Zusatz von schwefliger Säure wird dann die Gegenwart oder Abwesenheit von Chlorat erkennen lassen (§ 1522, Nr. 6).

Enthält die Substanz Baryumsalze, in welchem Falle sie von Fluorid und Sulfat frei ist, so kann schweflige Säure nicht direct angewandt werden; man muss vielmehr erst das Baryum durch ein neutrales Alkalisulfat entfernen, oder eine besondere Probe in Arbeit nehmen und in dieser vor dem Zusatze des Silbersalzes das Chlorat durch Zink und Schwefelsäure reduciren, wodurch gleichzeitig das Baryum gefällt wird.

Fehlt Baryum, so hat man in einer neuen Probe aufzusuchen: 1) die Fluoride, durch concentrirte Schwefelsäure, wenn man direct die feste Substanz behandeln will, oder durch Calciumsalze, wenn man die Reaction in der Lösung vornehmen muss; 2) die Sulfate, durch Baryumchlorid oder Baryumnitrat in Gegenwart von Salzsäure, oder durch Schwefelleber-Bildung; 3) die Nitrate und Nitrite durch irgend ein Verfahren, welches man in Rücksicht auf die vorhandenen Metalle und auf etwa vorhandenes Chlorat als das geeignetste erachtet.

Wenn Silbernitrat einen Niederschlag bewirkt, so setzt man das Reagens in geringem Ueberschuss hinzu, schüttelt tüchtig durch und filtrirt.

In dem Filtrate sucht man Chlorat auf; man kann in demselben auch Fluorid und Sulfat aufsuchen; gewöhnlich kommt man aber schneller zum Ziele, wenn man für die Aufsuchung des Fluorids eine neue Substanzprobe nimmt, und das Sulfat erst bei der allgemeinen Behandlung mit Baryumsalz aufsucht. Ebenso wendet man eine neue Probe für die Nitrate und Nitrite an, welche man aber auch in dem Filtrate aufsuchen kann, wenn man zur Fällung statt des Silbernitrates Silbersulfat benutzt.

Der Silbersalz-Niederschlag, dessen Farbe schon Fingerzeige gegeben haben kann, wird vollständig ausgewaschen und dann mit verdünnter Salpetersäure digerirt; eine event. Veränderung der Farbe wird notirt; bleibt ein Rückstand, so trennt man ihn durch Filtration und ermittelt dann durch genaue Neutralisation des Filtrates (§ 2075), ob die Säure Silbersalze gelöst hat.

Den Rückstand behandelt man mit Ammoniak im Ueberschusse, welches in der Regel mindestens einen Theil auflösen wird. Ein jetzt noch verbleibender Rückstand kann nur noch von Jodid oder Ferro-

[1]) Silbernitrat ruft in neutralen, nicht zu verdünnten, kalten Nitrit-Lösungen einen gelblichweissen Niederschlag hervor (vergl. § 1805, Nr. 14).

cyanid herrühren, da in einer neutralen, in Wasser löslichen Substanz Sulfide nicht vorhanden sein können.

Ein Versuch mit Baryum-Chlorid oder -Nitrat (§ 2079) wird sich in der Regel an denjenigen mit Silbernitrat anschliessen. Hat man gefunden, dass das Reagens in der neutralen Lösung einen Niederschlag hervorruft, so ermittelt man weiter, ob dieser Niederschlag beim Behandeln mit Salzsäure oder Salpetersäure einen Rückstand von Sulfat hinterlässt.

Wenn die Anzeichen, welche frühere Versuche gegeben haben, einen Versuch erst mit Ferrichlorid allein (§ 2080) und dann mit Ferrichlorid und Kalium-Ferricyanid (§ 2080, S. 699) bez. direct mit Ferri-Ferricyanid (§ 2082) nicht unnütz erscheinen lassen, so benutzt man zu diesen Versuchen eine neue Substanzprobe; selbst wenn Ferri-Ferricyanid die Gegenwart eines reducirenden Stoffes hat erkennen lassen, muss man doch durch ozonoskopisches Papier (§ 2088) oder durch Diphenylaminsulfat (§ 2089) oder in anderer Weise nach oxydirenden Bestandtheilen suchen; denn in neutraler Lösung können viele von oxydirenden Säuren derivirende Salze neben reducirenden Substanzen bestehen.

Combination und überlegendes Studium der Resultate der vorstehend angegebenen Versuche werden fast vollkommen die Aufgabe der Ermittelung der verschiedenen Salzarten, welche in der der Analyse unterworfenen Substanz enthalten sind, lösen lassen; jedenfalls kann die Anzahl der nicht ermittelten Salzarten nur sehr gering sein. Kann man die Gegenwart solcher Salze noch annehmen, so müssen speciell auf sie gerichtete Versuche, bei welchen die Natur der ermittelten Bestandtheile in Rechnung gezogen werden muss, ausgeführt werden.

Gerade in diesem Falle wird die Tabelle, von welcher wir in § 2067 das Schema gegeben haben, grosse Dienste leisten. Selten wird eine neutrale und in Wasser lösliche Substanz, bei Abwesenheit organischer Stoffe, Metalle enthalten, deren Gegenwart bei der Aufsuchung metalloidischer Verbindungen störend sein könnte. Im Allgemeinen wird man sie leicht entfernen können, indem man die Lösung in der Wärme mit Natriumcarbonat bis zur deutlichen alkalischen Reaction behandelt und dann filtrirt.

Sollte Quecksilber als Cyanid vorhanden sein, so ist es durch Behandeln des Filtrats mit Schwefelwasserstoff zu entfernen.

Lösung oder in Wasser lösliche Substanz, gegen Lakmus sauer.

2096. Eine saure Lösung oder eine saure in Wasser lösliche Substanz kann weder ein Hydrat noch ein Hypobromit, noch irgend ein Sulfid, noch ein Hyposulfit, noch ein Nitrit, noch ein Silicat, noch ein neutrales Carbonat, noch endlich ein Manganat oder ein Antimoniat enthalten; denn entweder haben diese Bestandtheile alkalische Reaction

oder sie können in saurer Lösung nicht bestehen. Wohl aber können in einer sauren Lösung vorhanden sein: geringe Mengen Schwefelwasserstoff, leicht am Geruche erkennbar, Spuren von salpetriger Säure, etwas lösliche Kieselsäure (welche jedoch bei der Aufsuchung der Metalle bereits gefunden worden sein muss), und schliesslich Kohlensäure, welche an ihrer bekannten Weise, sich zu entwickeln (künstliche und natürliche Mineralwässer), oder durch ihre Wirkung auf Kalkwasser erkennbar ist. Rührt die Acidität ausschliesslich von Kohlensäure her, was man daran erkennt, dass das geröthete Lakmuspapier beim Trocknen wieder seine blaue Farbe annimmt, so wird die Lösung durch Kochen oder Abdampfen neutral oder selbst alkalisch. Wie jede lösliche oder in Lösung befindliche Substanz, ist auch eine solche saure Substanz frei von Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff in elementarem Zustande.

Die Gegenwart oder Abwesenheit von Phosphat wird gewöhnlich schon bei der Aufsuchung der Metalle festgestellt; sonst aber kann die Prüfung darauf durch Molybdänflüssigkeit geschehen, und zwar direct in der ursprünglichen Lösung, wenn die Substanz frei von Arsen ist, im anderen Falle indirect, nach Ausfällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff, in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit.

Enthält die Substanz Chlor oder Brom in freiem Zustande oder irgend einen anderen energisch oxydirenden Bestandtheil, was bezüglich der beiden ersten nur der Fall sein kann, wenn die Substanz als Lösung vorliegt, so ist sie als frei von reducirenden Verbindungen anzusehen, und umgekehrt; hierdurch werden die zu beantwortenden Fragen wesentlich vereinfacht. Freies Jod schliesst ebenfalls die Anwesenheit der meisten reducirenden Stoffe aus.

Man wird deshalb im Allgemeinen gut thun, zuerst einen Versuch in dieser Richtung auszuführen, wenn nicht etwa frühere Versuche (Vorversuche beim Aufsuchen der Metalle) seine Entbehrlichkeit dargethan haben.

Man kann z. B. schnell einen Versuch mit Permanganat oder, wenn dieser Versuch Zweifel hinterlässt, mit Ferri-Ferricyanid oder mit Jodstärke oder mit Mohr'schem Papier ausführen.

Findet man keinen reducirenden Stoff, so nimmt man seine Zuflucht zu ozonoskopischem Papier oder zu einem anderen Reagens auf oxydirende Stoffe.

— Ein Versuch mit Silbernitrat (§ 2075) und ein anderer mit einem der bekannten Baryumsalze (§ 2079), beide Versuche gefolgt von einer Prüfung des Verhaltens der von einem etwaigen Niederschlage durch Filtriren getrennten Flüssigkeit bei Neutralisation, geben auch hier werthvolle Fingerzeige.

Es versteht sich von selbst, dass, wenn die saure Flüssigkeit durch Ammoniak fällbare Bestandtheile enthält, der letzte Theil der vorstehend angegebenen Versuche nicht direct ausgeführt werden kann.

— Bei sauren Flüssigkeiten ist es öfter als bei neutralen erforderlich,

für gewisse Versuche die Metalle durch geeignete Reagentien zu entfernen. Gewöhnlich wählt man dazu Natriumcarbonat; man darf aber nicht vergessen, dass dieses Reagens bei seiner Einwirkung auf eine saure Flüssigkeit eine Fällung von Fluoriden und namentlich von Phosphaten veranlassen kann, denn beide werden von der Säure in Lösung gehalten und bisweilen, selbst durch einen Ueberschuss des Reagens, nicht zersetzt.

Die, wenn nöthig, gelöste Substanz wird mit Natriumcarbonat bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt, und das Gemisch wird erwärmt. Enhält die Substanz Ammoniumsalze, so setzt man das Erwärmen, nöthigenfalls unter öfterem Zusatze des Reagens, fort, bis das Ammoniak entfernt ist und die alkalische Reaction bestehen bleibt.

Im Filtrate findet man, gemischt mit dem Carbonat-Ueberschusse, die Alkalisalze aller Säuren, welche die Substanz ursprünglich enthalten hatte, mit Ausnahme vielleicht von Phosphorsäure und Arsensäure, welche man in der salpetersauren Lösung des Niederschlages aufsuchen kann, und von Fluor, welches man stets besser in der ursprünglichen Substanz aufsucht.

Lösung oder in Wasser lösliche Substanz, gegen Lakmus alkalisch.

2097. Die Untersuchung einer solchen Substanz oder einer solchen Lösung bietet praktisch in der Regel keine erheblichen Complicationen; alkalische Gemische sind vielmehr fast immer sehr einfacher Natur. Theoretisch scheint freilich die Analyse eines solchen Gemisches, besonders in Rücksicht auf die metalloidischen Verbindungen, die verwickeltste zu sein, welche vorkommen kann; denn in Gegenwart eines Alkalihydrates schliesst fast keine Salzart eine andere aus, nur die am energischsten wirkenden und wenig beständigen Oxydationsmittel, wie Hypochlorite, Manganate und Permanganate, können nicht neben energisch wirkenden Reductionsmitteln, wie z. B. Jodiden und Alkalisulfiden, bestehen.

Die Alkalität einer Substanz, wenn sie nicht von Ammoniak herrührt, was man leicht am Geruche erkennt, zeigt die Gegenwart von Hydraten, von einfachen Cyaniden oder von Sulfiden der Alkalimetalle oder Alkalierdmetalle, von den entsprechenden Sulfosalzen, von Carbonaten, Silicaten oder Boraten der Alkalimetalle, von Antimoniaten oder Arseniten, oder von dreimetallischen Alkali-Arsenaten oder -Phosphaten an.

Die unlöslichen Metalloide und freien Halogene sind ausgeschlossen, ebenso die Silicofluoride und alle freien Anhydride oder Säuren, ausgenommen die sehr schwachen, auf Lakmus nicht oder nur sehr schwach sauer reagirenden Säuren, wie Schwefelwasserstoff (siehe § 1608, Nr. 2) und Cyanwasserstoff (siehe § 1548, Nr. 1), welche man beide am Geruche erkennt, und vielleicht auch Borsäure (siehe § 1893, Nr. 3).

Diese drei Säuren können indessen in freiem Zustande neben Ammoniak oder einem Alkalihydrate nicht bestehen.

Die Vorversuche, besonders derjenige mit Salzsäure (§ 2048, Nr. 20), und die Operationen, welche beim Aufsuchen der Metalle ausgeführt wurden, werden bereits im Allgemeinen gezeigt haben, von welcher Verbindung die Alkalität herrührt. Die Sulfide, die Cyanide mit alkalischer Reaction und die Carbonate werden sich zu erkennen gegeben haben entweder durch frei gewordenen Schwefelwasserstoff bez. Cyanwasserstoff, oder durch Aufbrausen von entweichender Kohlensäure und deren eventuelle Einwirkung auf Kalkwasser.

Die Phosphate und Silicate werden gewöhnlich ebenfalls bei der Aufsuchung der Metalle entdeckt worden sein; übrigens bietet ihre Feststellung keine Schwierigkeit.

Ammoniak, Ammonium-Carbonat und -Sulfid verschwinden beim Eindampfen ihrer Lösung. Rührt die Alkalität, wenigstens theilweise, von diesen Verbindungen her, so dampft man auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Entwickelung ammoniakalischer Dämpfe ein; erforderlichen Falles nimmt man den durch eine erste Eindampfung erhaltenen Rückstand mit Wasser auf und wiederholt die Operation. Das schliessliche Product behandelt man mit heissem Wasser.

Ist die nach dieser Behandlung erhaltene Flüssigkeit neutral oder selbst, was vorkommen kann, schwach sauer, so ist die Aufgabe auf den Fall eines neutralen, löslichen Stoffes (§ 2095) oder auf den eines ähnlichen Stoffes und einer unlöslichen Substanz (§ 2098) zurückgeführt, je nachdem der Abdampfungsrückstand vollständig im Wasser gelöst ist oder nicht.

Ist der Abdampfungsrückstand alkalisch, so behandelt man ihn mit Wasser, bis er völlig verschwunden ist; ein eventueller unlöslicher Rückstand wird für sich behandelt.

Mit der Gegenwart von Ammoniak ist das Vorhandensein von Hypochlorit oder Hypobromit unvereinbar (§ 1508, Nr. 3).

Liegt eine lösliche alkalische Substanz oder eine solche in Lösung zur Analyse vor, so theilt man die aufzusuchenden Salzarten in zwei Gruppen, indem man die Flüssigkeit mit Baryumnitrat in leichtem Ueberschusse behandelt und dann filtrirt.

Trägt an der Alkalität der analysirten Substanz irgend ein anderer Umstand als die Gegenwart von Ammoniak, eines Hydrates, Cyanides oder Sulfides die Schuld, so wird das Filtrat neutral sein. Ist es alkalisch, so ist mindestens eine der angegebenen Verbindungen vorhanden. War Ammoniak nicht vorhanden oder ist es entfernt worden, so erkennt man ein Hydrat durch Mercurichlorid (gelber Niederschlag, Oxyd), und zwar entweder direct, wenn die Substanz frei von Sulfid ist, oder nach Zerstörung des Sulfides durch Wasserstoffsuperoxyd; in Gegenwart eines Cyanides muss man das Mercurisalz in grösserer Menge an-

wenden, als erforderlich ist, um das Cyan in Mercuricyanid überzuführen (umgekehrte Fällung zu empfehlen).

In den meisten Fällen werden die Resultate der Prüfungen mit Silbernitrat, ozonoskopischem Papier und Ferri-Ferricyanid oder Mohrschem Papier, zusammen mit den früher erhaltenen Anzeichen ausreichen, um Salze, welche in dem barytischen Filtrate vorhanden sein können, zu erkennen, oder sie werden wenigstens den Weg genügend klar weisen, um durch specielle Reactionen diejenigen Salze aufzufinden, deren Gegenwart oder Abwesenheit bisher nicht sicher erwiesen werden konnte.

Der gut ausgewaschene Baryumsalz-Niederschlag kann folgende Salzarten enthalten[1]): Fluoride, Bromate(?), Jodate, Hyposulfite(?), Sulfite, Sulfate, Phosphate, Borate(?), Silicate, Carbonate, Antimoniate, Arsenite(?), Arsenate, Chromate und Manganate.

Unter diesen Salzarten wird die Mehrzahl schon bei der Aufsuchung der Metalle erkannt worden sein; das gilt besonders, wie bereits gesagt ist, von den Phosphaten, Silicaten, Carbonaten und den Salzen mit metallischen Säureradicalen; die Fluoride, Sulfate und Borate werden, wie gewöhnlich, am besten in der ursprünglichen Substanz aufgesucht.

Um die übrigen der bezeichneten Salze aufzusuchen, kann man den Niederschlag mit einer kochenden Lösung von Natriumsulfat behandeln, filtriren und das neutrale und baryumsalzfreie Filtrat directen Versuchen unterwerfen.

In der Praxis wird man Sulfite oder Hyposulfite neben Bromaten oder Jodaten nicht antreffen.

Feste, in Wasser nicht oder sehr wenig lösliche Substanz[2]).

2098. Eine feste und unlösliche Substanz kann kein Chlor oder Brom in elementarem Zustande enthalten. Da alle Hypochlorite, Chlorate und Permanganate, ebenso die Bicarbonate, welche in fester Form existiren können (Bicarbonate der Alkalimetalle), in Wasser löslich sind, so können uns diese Salzarten im vorliegenden Falle nicht begegnen. Dasselbe gilt von den Nitraten und Nitriten mit seltenen Ausnahmen (z. B. basische Nitrate, Wismuthsubnitrat, Kalium- oder Ammonium-Cobalti-Nitrit) und den Polysulfiden, da die einzigen uns bekannten Polysulfide im eigentlichen Sinne Polysulfide der Alkali- und Alkalierdmetalle sind.

Es ist hier von grossem Nutzen, zu wissen, welche Metalle in der zu

[1]) Diejenigen, hinter deren Namen ein ? steht, geben mässig leicht lösliche Baryumverbindungen; sie können daher, wenn sie in sehr kleinen Mengen vorhanden sind, der Fällung entgehen.

[2]) Unter „sehr wenig löslich" in Wasser verstehen wir diejenigen Stoffe, welche man durch ein sorgfältiges Auswaschen nicht leicht einem Gemische entziehen kann; hierher gehören u. a. Jod, Calciumhydroxyd, und bis zu einem gewissen Grade auch Calciumsulfat und die Alkaliantimoniate.

analysirenden Substanz vorhanden sind; denn ausser den unlöslichen oder schwer löslichen freien Metalloiden (Jod, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff) wird man in der Substanz nur Kieselsäure, Oxyde, Hydrate und solche Derivate von Säuren antreffen, welche mit den vorhandenen Metallen, wenigstens als basische Verbindungen, unlösliche Salze bilden können. Salze, welche sich von Metallsäuren ableiten, Chromate, Arsenate u. s. w., deren Metalle in der Substanz nicht erkannt worden sind, sind natürlich ausgeschlossen.

In unreinen Metallen oder Legirungen, oder in Gemischen, welche dieselben enthalten, können Phosphide, Silicide und Carbide vorkommen (siehe § 2100).

In einer Substanz, in welcher man bei Aufsuchung der Metalle z. B. nur Calcium gefunden hat, können ausser den oben erwähnten freien Metalloiden kaum andere Verbindungen vorhanden sein als Fluorid, Sulfat, Phosphat, Borat, Kieselsäure (frei oder gebunden), Carbonat und Hydrat; Metallsäuren sind ausgeschlossen, da deren charakteristische Elemente fehlen.

Da das Sulfat und das Hydrat des Calciums in Wasser etwas löslich sind, ebenso wie freies Jod, so können diese nur vorhanden sein, wenn die unlösliche Substanz das Product der Behandlung einer theilweise löslichen Substanz mit Wasser ist.

Jod, Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff in elementarem Zustande sind leicht an ihren physikalischen Eigenschaften und an der Art, wie sie sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohre oder bei Luftzutritt verhalten, zu erkennen; sie werden schon bei den Vorversuchen oder wenigstens bei der Aufsuchung der Metalle gefunden sein. Gleichzeitig werden auch die Verbindungen des Schwefels im Allgemeinen, die Phosphate, die Kieselsäure und ihre Verbindungen, die Carbonate entdeckt worden sein.

Man sieht nach dem Gesagten, wie die Aufgabe in der Praxis durch die vor der speciellen Aufsuchung der Metalloidverbindungen erworbenen Kenntnisse beschränkt wird.

2099. Es ist nicht möglich, jeden der zahllosen Fälle, welche durch die Berücksichtigung und Verwerthung dieser erworbenen Kenntnisse eintreten können, speciell zu besprechen; wir müssen die Aufgabe in ihrer Allgemeinheit auffassen und behandeln und uns darauf beschränken, ihre Lösung in grossen Zügen anzugeben, es dem Analytiker überlassend, die Einzelheiten so zu regeln, wie es die Bedingungen jedes einzelnen vorliegenden Falles erfordern.

Um die Salze, um deren Aufsuchung es sich handelt, in die für Versuche auf nassem Wege geeignetste Form, nämlich in Alkalisalze, überzuführen, behandelt man die sehr fein gepulverte Substanz zunächst mit der etwa doppelten Gewichtsmenge Natrium- oder Kalium-

Carbonat[1]), in etwas Wasser gelöst, und kocht einige Minuten, wobei man das verdampfende Wasser immer ersetzt.

Da unlösliche Substanzen weder Hypochlorite noch Nitrite enthalten können, hat man im Allgemeinen die Wirkung der Wärme nicht zu fürchten, was bei löslichen Substanzen der Fall sein könnte. Hat man Grund zu vermuthen, dass die Wärme, trotz der Gegenwart von Alkalicarbonat, eine gegenseitige Zersetzung zwischen vorhandenen reducirenden und oxydirenden Bestandtheilen herbeiführen könnte, so digerirt man längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur.

Wenn die Behandlung mit Alkalicarbonat eine Entwickelung von Ammoniak veranlasst, welches von einer Amidverbindung oder von Ammonium-Magnesium-Phosphat oder -Arsenat herrühren könnte (denn ausser diesen beiden können in einer unlöslichen Substanz eigentliche Ammoniumsalze kaum vorhanden sein), so setzt man das Kochen, wenn möglich, so lange fort, bis die Entwickelung aufgehört hat.

Man filtrirt nun, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und trocknet ihn.

Das Filtrat, welches durch den Carbonat-Ueberschuss alkalisch geworden ist, dient zur Aufsuchung derjenigen Säuren, welche nach dem, was man von der Substanz weiss, möglicherweise in ihr anzutreffen sind.

Es ist zu berücksichtigen, dass die Sulfide des Arsens, und bis zu einem gewissen Grade auch diejenigen des Antimons, namentlich das Antimoniisulfid, durch die alkalischen Lösungen unter Bildung der entsprechenden Sauerstoff- und Schwefelsalze, z. B. Arsenit und Sulfo-Arsenit, gelöst und dass in Gegenwart mancher Metalloxyde, wie z. B. derjenigen von Kupfer, Wismuth und Blei, die Sulfosalze durch Austausch des Schwefels in Sauerstoffsalze übergeführt sein können, z. B.

$$Na_3AsS_3 + 3\,CuO = 3\,CuS + Na_3AsO_3.$$

Ausgenommen den Fall, dass man es mit einem Silbersalze enthaltenden Gemische zu thun hat, kann der Rückstand von der Behandlung mit Alkalicarbonat fast nur noch Calciumfluorid, Metallsulfide, Baryumsulfat, welches etwas Strontiumsulfat zurückhalten könnte (siehe § 507), Phosphate, Borate (?), Quarz, Silicate, Carbonate, Oxyde und Hydrate enthalten. Man schmilzt diesen Rückstand — wenn kein Grund dagegen spricht, in einem Tiegel aus Platin — mit Alkalicarbonat, welchem man, falls man die Anwesenheit von Sulfiden oder von Cyanverbindungen voraussetzen kann, etwas Kaliumnitrat zusetzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgenommen und ein unlöslicher Rückstand, welcher aus Carbonaten, Oxyden oder reducirten Metallen besteht, wird durch Filtration entfernt.

Im Filtrate sucht man die Salzarten auf, welche darin enthalten

[1]) Auf wasserfreien Zustand berechnet.

sein können und deren Anwesenheit oder Abwesenheit früher nicht festgestellt werden konnte, oder deren Feststellung in der ursprünglichen Substanz durch einen speciellen Versuch keinen besonderen Nutzen hat, was im Allgemeinen bei den Fluoriden und Boraten der Fall sein wird.

Es ist daran zu erinnern, dass Arsen, Antimon, Chrom und Mangan, welche in dem der Schmelzung unterworfenen Rückstande als Sulfide oder Oxyde etc. enthalten sein konnten, jetzt in die entsprechenden Salze umgewandelt worden sind.

Carbonate müssen natürlich direct in der ursprünglichen Substanz aufgesucht werden.

Findet man in dem Schmelzproducte Sulfate, so ist durch specielle Versuche zu ermitteln, in welcher Form oder in welchen Formen der Schwefel in der ursprünglichen Substanz vorhanden war.

Ist die analysirte Substanz silberhaltig, so können in dem durch die Natriumcarbonat-Lösung nicht angegriffenen und ungelösten Producte Verbindungen des Silbers mit Halogenen oder mit Cyan vorkommen.

Chlor, Brom und Jod finden sich in dem Producte der Schmelzung mit Alkalicarbonat; Cyanverbindungen müssen durch specielle Versuche aufgesucht werden, zuerst mit wasserfreiem Natriumhyposulfit (§ 1548, Nr. 13) als allgemeine Reaction, dann eventuell mit speciellen Reagentien für jede Art von Cyanverbindungen.

Besonderer Fall einer Legirung.

2100. Nachdem wir den Fall einer Legirung[1]) bei der Aufsuchung der Metalle (§ 2055) für sich behandelt haben, wollen wir das an dortiger Stelle Gesagte durch eine Besprechung über die Aufsuchung von Metalloiden in einer Legirung ergänzen.

Metalloide können naturgemäss nicht in beträchtlichem Maasse an der Zusammensetzung einer Legirung Theil nehmen, ohne dass diese ihren metallischen Charakter verliert. In bemerkenswerther Menge kann man von ihnen finden: Schwefel, Phosphor, Silicium, Kohlenstoff. Letzterer kommt nur im Rohnickel und in den Eisensorten des Handels, besonders im Roheisen und Flusseisen bez. Stahl vor; unter Roheisen verstehen wir hier sowohl das gewöhnliche Gusseisen als auch die an Mangan etc. reichen Sorten (z. B. Ferromangan, Ferrochrom).

In den Eisensorten kann auch etwas Stickstoff[2]) vorkommen; Sauerstoff trifft man besonders im Kupfer als Cuprooxyd, dem Metalle beigemischt oder in ihm gelöst[3]).

[1]) Legirung im strengen Sinne des Wortes oder unreines Metall (s. § 2055).

[2]) Ueber seine Aufsuchung und Bestimmung siehe Fresenius: *Anl. z. quant. chem. Anal.*, 6. Aufl., Bd. II, S. 431.

[3]) Ueber Bestimmung des Sauerstoffes im Kupfer siehe hauptsächlich Hampe: *Z. B.-, H.- u. Sal.-W.* **22** (1874), 205. Spuren von Sauerstoff findet man auch in den Eisensorten: A. Bender: *Dingl.* **205** (1872), 531; Ledebur: *St. u. E.* **2** (1882), 193.

Ausserdem kommt Chlor als Chlorid im Magnesium des Handels und in besonders unreinem Zink vor.

Die Aufsuchung der Metalloide in einer Legirung beschränkt sich demnach auf eine geringe Zahl.

2101. Wenn die Legirung oder das Metall in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löslich ist, so entwickelt sich unter Einwirkung dieser Säuren aus dem Schwefel Schwefelwasserstoff, welcher leicht zu erkennen ist.

Der Phosphor wird unter den gleichen Umständen in Phosphorwasserstoff, welcher entweicht, übergeführt; ebenso können Arsen, Antimon, Kohlenstoff und Silicium die in Betracht kommenden Wasserstoffverbindungen[1]) geben.

Man sucht Schwefel und Phosphor in derselben Probe auf, indem man die gasförmigen Producte in bromirter Salpetersäure auffängt; nach beendeter Absorption verjagt man den Ueberschuss an Brom und Salpetersäure durch Abdampfen und untersucht den Rückstand auf Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Die salzsaure oder schwefelsaure Lösung des Metalles dampft man zur Trockne oder bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ab (§§ 1922 u. 1923) und nimmt den Rückstand, nachdem man ihn mit Salzsäure durchfeuchtet hat, mit Wasser auf; das aus der Legirung stammende Silicium bleibt als Kieselsäure ungelöst.

Auch der Kohlenstoff bleibt als unlöslicher Rückstand zurück, sofern er in der Legirung als Graphit enthalten war; er ist in diesem Falle an seiner Farbe und an seiner Verbrennbarkeit zu erkennen.

Ein mehr oder weniger grosser Theil des Kohlenstoffes pflegt, namentlich im Eisen, als Carbid vorhanden zu sein; man erkennt dies leicht an dem unangenehmen Geruche der Gase (Kohlenwasserstoffe), welche aus der Legirung beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt werden[2]). Etwas umständlicher ist die Aufsuchung mit Hülfe von Reagentien, welche, wie z. B. Cupri-Ammonium-Chlorid[3]), das Carbid zerlegen: der Kohlenstoff bleibt alsdann so gut wie vollständig zurück (vermuthlich in Form eines Kohlenwasserstoffes); absoluter Alkohol oder Aether wirken auf diesen Rückstand lösend und werden durch ihn braun gefärbt.

2102. Ein anderes Verfahren, welches in allen Fällen anwendbar ist, besteht darin, dass man die Legirung mit einem stark oxydirend wirkenden Lösungsmittel behandelt, welches Schwefel und Phosphor in

---

[1]) Die Bildung von Siliciumwasserstoff unter diesen Umständen ist jedoch nicht sicher nachgewiesen; vielleicht bildet sich, in sehr geringer Menge, Siliciumoxyd?

[2]) Dieser Geruch kann auch zum Theil durch Schwefel- bez. Phosphor- und event. Arsenwasserstoff bedingt sein.

[3]) Man findet den Kohlenstoff nur an solche Metalle gebunden, welche auf Cuprisalze zersetzend wirken.

Schwefelsäure und Phosphorsäure überführt; man sucht dann diese Säuren in der Lösung auf. Am häufigsten wendet man als Lösungsmittel Salpetersäure mittlerer Concentration oder auch wohl Kaliumchlorat und Salzsäure an.

Bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure ein unlöslicher Rückstand, aus Stanni- oder Antimonii-Hydrat bestehend, so muss man in ihm den Phosphor suchen, indem man z. B. so verfährt, wie bei der Scheidung der Phosphorsäure von Zinn durch Kaliumsulfid angegeben ist (§ 1885).

Das Silicium erhält man auch bei diesem Verfahren als Kieselsäure nach Abdampfen der Lösung.

Allgemeine Aufsuchung der Metalloide ohne Rücksicht auf ihren Verbindungszustand [1].

2103. Liegt ein fester Stoff vor, so schmilzt man ihn direct mit Soda und Salpeter; hat man eine Lösung zu analysiren, so macht man dieselbe, wenn sie es nicht schon ist, durch ein Alkalihydrat alkalisch, dampft zur Trockne [2] und schmilzt den Rückstand.

Die geschmolzene Masse wird mit heissem Wasser aufgenommen; erhält man eine von Manganat grüne Lösung, so zerlegt man dieses durch einen Tropfen Alkohol; dann filtrirt man, um die unlöslichen, metallischen Stoffe abzuscheiden.

Das Filtrat enthält das Chlor, Brom, Jod und Fluor als Chlorid, Bromid, Jodid [3] und Fluorid, Schwefel, Phosphor, Bor, Silicium und Kohlenstoff als Salze der höchsten, beständigen Oxydationsstufe, nämlich als Sulfat, Orthophosphat, Borat, Silicat und Carbonat.

Der Stickstoff der Ammoniumverbindungen und der Cyanide entweicht; dagegen kann sich der Stickstoff, welcher in dem ursprünglichen Stoffe als Nitrit oder als Nitrat vorhanden war, in diesen Verbindungszuständen theilweise im Filtrate wieder finden; da aber die angewandten Reagentien bereits Nitratstickstoff enthielten, muss man den Stickstoff in einer besonderen Probe aufsuchen. Dasselbe gilt vom Kohlenstoff.

Arsen und Chrom befinden sich ebenfalls im Filtrate als Arsenat und Chromat; endlich kann das Filtrat auch noch etwas Antimon, Blei und Aluminium enthalten.

Man leitet in die Flüssigkeit Kohlensäure bis zur Sättigung; dadurch fallen Antimon, Blei und Aluminium als Carbonate oder Hydroxyde aus, ebenso das Silicium als Kieselsäure. Man filtrirt und vergewissert sich, wenn es nöthig ist, der Anwesenheit von Kieselsäure, indem man den Niederschlag mit Salzsäure behandelt, die Lösung zur Trockne dampft und den Rückstand mit Salzsäure aufnimmt; die Kieselsäure zeigt sich als unlöslicher Rückstand.

---

[1] Siehe Fussnote 1 zu § 2065.

[2] Man sorge nöthigenfalls für die Erhaltung der Alkalität, falls sie etwa, in Folge der Anwesenheit von Ammoniumsalzen, beim Abdampfen verschwinden sollte.

[3] Eine geringe Menge Jod könnte auch als Jodat vorhanden sein.

Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert, welche, in Folge der gewöhnlich stattfindenden Bildung von Nitrit sowie unter der Einwirkung etwa vorhandenen Chromates und Arsenates, Jod in Freiheit setzen kann, welches die Flüssigkeit gelb oder braun färbt oder auch einen Niederschlag giebt; Spuren von Jod stellt man nöthigenfalls durch Ausschütteln mit Chloroform fest.

Erhält man nicht direct Jod, so setzt man einen Tropfen einer Lösung von Alkalinitrit hinzu; erst wenn sich jetzt kein Jod zeigt, ist man sicher, dass dieses Element wirklich nicht vorhanden ist.

Ist Jodid vorhanden, so zersetzt man dieses vollständig durch reines Nitrit; das freie Jod wird dann durch wiederholtes Ausschütteln mit Chloroform, welches ganz frei von Salzsäure sein muss, und durch Filtration durch ein angefeuchtetes Filter, welches nur die wässerige Flüssigkeit durchlaufen lässt, entfernt; das Filtrat wird durch Silbernitrat in möglichst geringem Ueberschuss gefällt.

Der Niederschlag, welcher sich bildet, kann Chlorid und Bromid des Silbers enthalten, sowie auch Jodid und Jodat[1]), wenn das Jod durch Nitrit und Chloroform nicht vollständig entfernt worden war. Man sucht das Chlor und das Brom durch die bekannten Mittel auf, nöthigenfalls nach Reduction durch Cadmium (§ 1441).

Aus dem Filtrate entfernt man den Silberüberschuss durch Fällung mit Natriumchlorid; dann behandelt man es mit Calciumchlorid und Ammoniak. Diese Reagentien fällen das Fluorid, Phosphat und Arsenat, welche die Lösung enthalten kann; ausserdem kann der Niederschlag Calciumsulfat und Chromihydrat einschliessen, letzteres in Folge der Reduction von Chromat durch Jodid oder Nitrit.

Der Calciumsalz-Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit verdünnter Essigsäure behandelt, welche Phosphat und Arsenat des Calciums und Chromihydrat auflöst; in dem Rückstande sucht man das Fluor durch Schwefelsäure auf[2]) (§ 1581, Nr. 5 u. 6).

Das Phosphat wird in der essigsauren Lösung nach Entfernung des Arsens durch Schwefelwasserstoff entdeckt.

Das vom Calcium-Niederschlage getrennte Filtrat wird mit einem Tropfen Baryumchlorid, um die Gegenwart oder Abwesenheit von Schwefel festzustellen, und dann mit Ammoniumcarbonat behandelt, welches die in Lösung gebliebenen Calcium- und Baryum-Salze fällt.

Das von den gefällten Carbonaten getrennte Filtrat wird zur Trockne gedampft; der Rückstand wird geglüht, um die Ammoniumsalze zu entfernen; in dem Glührückstande sucht man das Bor[3]) auf.

---

[1]) Herrührend von der Einwirkung freien Jodes auf Silbernitrat.

[2]) Bei kleinen Mengen Fluor ist es besser, die ursprüngliche Substanz, unter Beimischung von Kieselsäure, zur Prüfung zu verwenden (siehe § 1581, Nr. 6).

[3]) Man wird es, wie das Fluor, besser in einer besonderen Probe aufsuchen; man kann sich dazu des Turner'schen Reagens bedienen.

Es bleibt jetzt nur noch die Prüfung auf Kohlenstoff und Stickstoff übrig.

Kohlenstoft in elementarem Zustande erkennt man an seiner Unlöslichkeit in Säuren, an seiner Farbe und an seiner Verbrennbarkeit.

In der Form von Carbonat ist er leicht an der Entwickelung von Kohlensäure-Anhydrid unter dem Einflusse von Säuren zu erkennen.

Befindet sich der Kohlenstoff in der Form einer Cyanverbindung, so bildet die Substanz beim Schmelzen mit wasserfreiem Natriumhyposulfit leicht zu entdeckendes Sulfocyanid (§ 1548, Nr. 13).

Was den Stickstoff betrifft, so bleiben nur Nitrite und Nitrate aufzusuchen, da auf Cyan bereits geprüft worden ist und das Ammoniak von uns als metallische Verbindung („hypothetisches Ammonium") behandelt wird.

Man fügt zu der ursprünglichen Substanz ein Alkalihydrat; findet nicht schon unter dem Einflusse des Alkalihydrates allein eine Ammoniak-Entwickelung statt, so setzt man etwas Aluminium hinzu und beobachtet, ob sich jetzt Ammoniak bildet (§ 1751, Nr. 9 u. § 1805, Nr. 11); enthält die Substanz ammoniakalische Verbindungen, so erhitzt man mit Alkalihydrat im Ueberschusse bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks und setzt nun erst Aluminium hinzu (§ 2047, Nr. 15).

In dem Vorhergehenden war weder vom Wasserstoff noch vom Sauerstoff die Rede. Wie wir früher bereits sagten (§§ 1364 u. 1371), kommt es nur selten vor, dass man diese Elemente direct aufzusuchen oder zu bestimmen hat; ihre Gegenwart lässt sich aus den Beobachtungen, welche im Verlaufe der Aufsuchung der anderen Elemente gemacht wurden, ableiten. Nur die Aufsuchung des Wassers hat einige Wichtigkeit; wie diese geschieht, ist bekannt (§§ 1374 u. 1375).

OCT 8 1959

3 2044 079 972 162